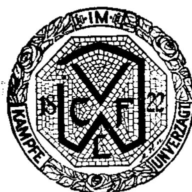
JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 391.



LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1912

Inhaltsanzeige des 391. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

391. Band.

Über das Pikrotoxin;

von *Johannes Sielisch.*

[Erste Mitteilung.]

[Mitteilung aus der pharmazeut. Abteilung des chem. Laboratoriums zu Göttingen.]

(Eingelaufen am 20. Mai 1912.)

Durch die Literatur des Pikrotoxins zieht sich als hervorragender Streitpunkt die Frage hin: Ist das Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ eine chemische Verbindung oder nur ein Gemenge der leicht aus ihm erhaltbaren Komponenten Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$, eine Frage, die durch die Untersuchungen von Meyer und Bruger[1]) schließlich zu der definitiven Lösung gebracht schien, daß das Pikrotoxin, eine wohl charakterisierte, bei 199 bis 200^0 schmelzende Substanz, „keine atomistisch konstituierte chemische Verbindung, sondern ein Komplex zweier, in bestimmtem, aber, wie es scheint, nicht molekularem Verhältnis zusammenkrystallisierender Verbindungen", sei.

Im Laufe meiner Untersuchungen machte ich jedoch Beobachtungen, die sich mit dieser Auffassung nicht in Einklang bringen lassen und die mich veranlaßten, die Untersuchung von Meyer und Bruger nachzuprüfen. Hierbei stellte sich heraus, daß die Methode, die M. u. B. angewendet haben, um den Gehalt des Pikrotoxins an Pikrotoxinin und Pikrotin festzulegen, in weiten Grenzen,

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2962 (1898).

je nach den Umständen, jeden beliebigen Gehalt des Pikrotoxins an Pikrotoxinin zu finden gestattet, so daß die von diesen Autoren gefundenen Prozentzahlen an Pikrotoxinin und Pikrotin nicht zuverlässig sind.

Damit war die Frage wieder offen: Ist das Pikrotoxin eine Verbindung oder ein Gemenge seiner Komponenten, für den letzteren Fall kompliziert durch die weitere Frage: Stehen Pikrotoxinin und Pikrotin im Pikrotoxin im molekularen Verhältnis zueinander oder nicht? Wie ich ausführen werde, ist die Frage dahin zu beantworten:

Das Pikrotoxin besteht aus molekularen Mengen Pikrotoxinin und Pikrotin und stellt kein Gemenge, sondern eine leicht spaltbare Verbindung dieser Körper dar.

I. Die Bromierungsmethode.

Nach Meyer und Bruger[1]) ist die Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin eine brauchbare Methode, um die Mengenverhältnisse von Pikrotoxinin und Pikrotin zu bestimmen.

Nach Schmidt[2]) wirkt Brom auf Pikrotoxin so ein, daß es, zu einer Lösung oder Suspension von Pikrotoxin in Wasser gefügt, das Pikrotoxinin in Monobrompikrotoxinin verwandelt, während das Pikrotin sich unverändert in der Mutterlauge vorfindet.

Meyer und Bruger versetzen daher eine kalte verdünnte Lösung von Pikrotoxin bekannten Gehaltes mit Bromwasser (etwa $^1/_{20}$ n), dessen Titer genau fixiert war, bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung. Der geringe Überschuß an Brom wird mit Jodkalium und Thiosulfat zurückgemessen.

Bei einer Vorprobe mit reinem Pikrotoxinin fanden sie 98,6 und 101,1 Proz. Pikrotoxinin, im Mittel 99,85 Proz., woraus sie auf die Brauchbarkeit ihrer Methode schließen.

Die Titration des Pikrotoxins selbst lieferte 54,3

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2962 (1898).

2) Diese Annalen **222**, 323 (1884).

54,9 und 55,5 Proz., im Mittel 54,9 Proz. Gehalt an Pikrotoxinin, woraus sie folgern, daß im Pikrotoxin etwa 54—55 Proz. Pikrotoxinin und 45—46 Proz. Pikrotin enthalten sind, Pikrotoxin also diese konstante, aber nicht die molekulare Zusammensetzung besitze, die 48,5 Proz. Pikrotoxinin und 51,5 Pikrotin verlangt.

Da der von Meyer und Bruger gefundene Gehalt an Pikrotoxinin 6,4 Proz. (im Mittel) über das molekulare Verhältnis hinausgeht, so hielten sie[1]) „die Abweichungen dieses Wertes von dem titrimetrisch ermittelten für zu erheblich, um sie auf Fehlerquellen der angewendeten Methoden zurückzuführen“.

Das von mir verwendete Pikrotoxin wurde, wie folgt, vorbehandelt. Das käufliche Präparat[2]) wurde zweimal aus Wasser, dann aus Amylalkohol und nun wieder zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bei 110° getrocknet und schmolz bei 199—200°.

Ich verfuhr zunächst genau nach den Angaben von Meyer und Bruger und fand bei fünf Bestimmungen Gehaltszahlen an Pikrotoxinin, die zwischen 53,8 und 56,5 Proz. liegen, differieren doch auch die von Meyer und Bruger gefundenen Werte beim Pikrotoxinin um 2,3 Proz. und beim Pikrotoxin um 1,2 Proz.

Nach diesem Ergebnis konnte die Methode, so wie sie gehandhabt wurde, nicht mehr als brauchbar angesehen werden. Ich suchte sie nun zu verbessern.

Eine Fehlerquelle lag augenscheinlich vor: bei der Zugabe der Bromlösung, der folgenden Zugabe von Jodkalium entwichen stets Bromdämpfe aus der verwendeten Stöpselflasche, wie der Bromgeruch der umgebenden Atmosphäre bewies. Entwich aber Brom, so wurde diese Menge der wirksamen zugerechnet, und der Gehalt mußte effektiv zu hoch gefunden werden. Es konnte darin die Erklärung für das Schwanken der Resultate unter sich, wie überhaupt für den, im Vergleich zu den

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2963 (1898).

[2]) Von. J. D. Riedel, Berlin.

molekularen Mengen, zu hoch gefundenen Gehalt an Pikrotoxinin liegen.

Ich änderte das Verfahren in der Weise ab, daß ich nicht mehr von freiem Brom ausging, sondern in die mit hinreichend Kaliumbromid versetzte Lösung eine bestimmte Menge Kaliumbromat-Lösung bekannten Gehaltes hineinpipettierte, wodurch das Brom beim Ansäuern erst in der Lösung entstand.

Ferner verwendete ich einen Bromierungsapparat der das Entweichen jeder Spur von Brom zur Unmöglichkeit machte und sich im Laufe der Bestimmungen vorzüglich bewährte.

Man verfährt folgendermaßen: 100 ccm Pikrotoxinlösung = 0,2 g werden in eine Flasche pipettiert, eine hinreichende Menge Bromkaliumlösung zugefügt und nun die entsprechende Menge Kaliumbromatlösung zupipettiert. Alsdann wird ein eingeschliffener kleiner Scheidetrichter (Tropftrichter) aufgesetzt und die Flasche durch den Scheidetrichter evakuiert. Durch vorsichtiges Öffnen des Scheidetrichterhahnes wird die notwendige Menge verdünnter Schwefelsäure eingesaugt, so daß in der Flasche Brom frei wird und die Bromierung bewirkt. Durch Einsaugen von Jodkaliumlösung in die noch unter Minderdruck stehende Flasche wird das überschüssige Brom abgefangen, worauf die Flasche geöffnet und das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Das Kaliumbromat war durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt und erwies sich bei der Titration genau 100 prozentig. Es wurde eine $^1/_{200}$ n-Lösung verwendet, von der 25 ccm 0,0209 g enthalten, die 0,05997 g Brom liefern, eben hinreichend, um mit geringem Überschuß das Pikrotoxinin in dem von Meyer und Bruger angegebenen Verhältnis zu bromieren, wobei 0,0598 g Brom erfordert werden, während bei molekularem Verhältnis nur 0,0532 g nötig sind.

Zehn auf diese Weise bromierte Proben ergaben Werte an Pikrotoxinin, die zwischen 51,0 und 53,35 Proz. lagen.

Die Titration wurde hierbei, da das Brom in der angewendeten Verdünnung erst allmählich entsteht (eine einige Minuten nach dem Ansetzen titrierte Probe ergab den Wert 43,8 Proz.) und der Überschuß sich erst nach 15—20 Minuten durch Gelbfärbung bemerkbar machte, nach Ablauf von 20—30 Minuten ausgeführt.

Auch so wurde der Gehalt an Pikrotoxinin wieder höher gefunden als dem molekularen Verhältnis entspricht, so daß sich der hohe Gehalt auch bei den Bestimmungen von Meyer und Bruger zum mindesten nicht allein durch Bromverluste erklärt. Sodann zeigen die Bestimmungen aber wiederum unter sich große Abweichungen, die sich vor der Hand nicht erklären ließen. Durch systematische Untersuchungen suchte ich den Grund derselben aufzufinden.

Durch blinde Proben untersuchte ich zunächst, mit welcher Genauigkeit sich das entstehende Brom bei dem eingeschlagenen Verfahren bestimmen läßt, wobei sich ergab, daß bei den innegehaltenen Versuchsbedingungen die angewendete Menge Brom quantitativ wiedergefunden wird.

Um die Faktoren aufzufinden, die bei den untereinander stark abweichenden Gehaltsbestimmungen mitwirkten, führte ich neue Serien von Bestimmungen aus, unter mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen: Verwendung größerer oder kleinerer Mengen Schwefelsäure zum Ansäuern; Veränderungen in der Zeitdauer der Einwirkung, Arbeiten bei Zimmertemperatur, tieferer oder höherer Temperatur; Veränderung der Konzentration, Erhöhung des Bromüberschusses usw.

Die Resultate waren im allgemeinen schwankend; bedeutsam für die Erkennung der wirkenden Faktoren waren die Proben mit größerem Bromüberschuß.

Hierbei wurde genau, wie oben angegeben, verfahren; nur daß auf 100 ccm Pikrotoxin-Lösung 50 ccm $^1/_{200}$n-Kaliumbromatlösung verwendet wurden, wobei also doppelt so viel Brom zur Anwendung kam, wie oben. Die er-

haltenen Werte für Pikrotoxinin lagen bei sieben angesetzten Proben zwischen 54,5 und 55,5 Proz.

Es wurden also unter den gleichen Bedingungen ziemlich nahe liegende Werte gefunden, durchgehend wiederum höher als dem molekul. Verhältnis (48,5 Proz. Pikrotoxinin) entspricht. Zugleich zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß bei dem angewendeten größeren Bromüberschuß (50 ccm $^1/_{200}$ n-Kaliumbromatlösung) mehr Brom wirksam war, als bei den vorher erwähnten Proben überhaupt zugegen war, obgleich diese Menge schon einen Überschuß selbst über die, für die Meyer-Brugersche Prozentzahl an Pikrotoxinin notwendige Menge bedeutet. Dort wurde aber trotzdem noch stets unverbrauchtes Brom gefunden.

Der Verbrauch an Brom nimmt also mit dem wachsenden Bromgehalt zu; es wurde bei diesen Versuchen also mehr Brom verbraucht, als sich für das Monobrompikrototoxinin selbst nach der Meyer-Brugerschen Auffassung berechnet.

Der nächstliegende Grund hierfür schien der, daß auch Pikrotin in geringer Menge Brom aufnimmt. Es wurde daher Pikrotin für sich unter denselben Bedingungen der Bromierung ausgesetzt. Hierbei wurde jedoch die angewendete Brommenge quantitativ wiedergefunden: Pikrotin wird selbst im Laufe vieler Stunden nicht bromiert.

Bei einer weiteren Serie von Bestimmungen mit Pikrotoxin wurde der *Einfluß der Zeit* bei größerem Bromüberschuß studiert. Es wurde zur Vermeidung einer zu großen Verdünnung festes Bromkalium in der Pikrotoxinlösung aufgelöst und auf 0,2 g Pikrotoxin 5 ccm $^1/_{20}$ n-Kaliumbromatlösung verwendet. Es wurde hierbei der Gehalt an Pikrotoxinin folgendermaßen gefunden:

Dauer	Pikrotoxinin	Dauer	Pikrotoxinin
6 Minuten	53,3 Proz.	30 Minuten	55,8 Proz.
10 „	53,3 „	40 „	55,9 „
12 „	54,7 „	1 Stunde	56,2 „
15 „	54,8 „	2 Stunden	56,3 „
20 „	55,1 „		

Unter sonst gleichen Bedingungen steigt also der scheinbar gefundene Gehalt an Pikrotoxinin mit der Zeitdauer der Einwirkung des Broms allmählich an, und zwar im Anfang schneller als bei längerer Einwirkung, um jedoch nach zweistündiger Einwirkung einen Wert zu liefern, der gar um 8 Proz. über dem, dem mol. Verhältnis entsprechenden und um 2 Proz. über dem von Meyer und Bruger gefundenen Werte liegt. Da nun das Pikrotin, wie vordem gezeigt, selbst im Laufe vieler Stunden kein Brom aufnimmt, war der höhere Bromverbrauch und der im Zusammenhang damit zu hoch gefundene Pikrotoxiningehalt nur dadurch zu erklären daß das Pikrotoxinin selbst noch mehr Brom aufnimmt, als dem Monobrompikrotoxinin entspricht.

Ich untersuchte daher die Einwirkung von Brom auf Monobrompikrotoxinin selbst. Dieses ist so gut wie wasserunlöslich und kam fein zerrieben als Suspension in Wasser zur Anwendung. Die Kaliumbromatlösung wurde $^{1}/_{200}$ n verwendet, und zwar kamen 25 ccm derselben auf 0,1380 g Brompikrotoxinin zur Einwirkung. Es ergab sich, daß weniger Brom zurückgemessen wird als verwendet wurde: die Differenz, auf Pikrotoxinin berechnet, ergab einmal 0,13 Proz., ein andermal 0,35 Proz. an Pikrotoxinin mehr. Dieser Unterschied ist jedoch zu unbedeutend, um auf Grund dessen den bisher gefundenen, verschiedene Prozente betragenden Mehrgehalt an Pikrotoxinin über das mol. Verhältnis hinaus auf diese Weise zu erklären.

Als letzte Möglichkeit, die Dissonanzen zu deuten, kam die Annahme in Frage, daß das Brom zwar auf krystallisiertes Brompikrotoxinin, das in Wasser unlöslich, als Suspension in Anwendung kam, nicht wesentlich weiter bromierend einwirkt, jedoch auf bei der Bromierung aus Pikrotoxinin frisch entstehendes, noch nicht abgeschiedenes Brompikrotoxinin stärker einwirken könne. Es wurde daher Pikrotoxinin allein der Bromierung unterworfen, und eine Serie von Bestimmungen mit

Variation der Zeit ausgeführt, bei der stets 5 ccm $^{1}/_{20}$ n-Bromatlösung auf 0,2 g in 100 ccm Wasser gelöstes Pikrotoxinin zur Einwirkung kamen.

Wird nun aus dem verschwundenen Brom unter Annahme der Bildung des Monobrompikrotoxinins der Gehalt der Lösung an Pikrotoxinin berechnet, so ergibt sich folgendes Resultat:

Dauer	Pikrotoxinin	Dauer	Pikrotoxinin
10 Minuten	97,4 Proz.	35 Minuten	103,3 Proz.
12 „	100,1 „	1 Stunde	104,15 „
15 „	100,6 „	$1^{1}/_{2}$ „	106,8 „
20 „	101,8 „	3 Stunden	107,05 „

Das Pikrotoxinin nimmt also mehr Brom auf, als dem Monobrompikrotoxinin entspricht; die weitergehende Bromierung erfolgt in der ersten halben Stunde schneller: die Bromkonzentration ist noch relativ groß, das Brompikrotoxinin noch nicht auskrystallisiert —, um sich dann zu verlangsamen: die Bromkonzentration nimmt ab, das Brompikrotoxinin krystallisiert aus und wird der Bromierung unzugänglicher. So erklärt sich auch die geringe Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendiertes Brompikrotoxinin.

War nun so das Pikrotoxinin als der Körper erkannt, der mehr Brom aufnimmt, als dem Monobrompikrotoxinin, für das ja das aufgenommene Brom verrechnet wird, entspricht, und gleichzeitig die Abhängigkeit der Überbromierung von Zeit und Bromkonzentration erkannt, so mußte sich auch bei der Bromierung des Pikrotoxins dieselbe Gesetzmäßigkeit ergeben.

Es wurde daher Pikrotoxin ganz analog mit steigender Zeitdauer bromiert. Auf 0,2 g Pikrotoxin wurden je 5 ccm $^{1}/_{40}$ n-Kaliumbromat verwendet, bei den letzten drei Bestimmungen aber je 10 ccm.

Es wurde so der scheinbare Gehalt des Pikrotoxins an Pikrotoxinin folgendermaßen gefunden:

Dauer	Pikrotoxinin
5 Minuten	39,24 Proz.
10 „	47,10 „
13 „	48,63 „
15 „	51,5 „
20 „	54,0 „
30 „ keiu freies Brom mehr nachweisbar	
1 Stunde	56,6 Proz.
8 Stunden	59,8 „
24 „	62,0 „

Das Pikrotoxinin wird also höher bromiert als dem Bromgehalt des Monobrompikrotoxinins entspricht; wird aber dieser Verbindung entsprechend aus dem verschwundenen Brom auf den Gehalt an Pikrotoxinin geschlossen, so stellt dieser Wert eine Funktion der Zeit und des Bromüberschusses dar: er steigt mit der Zeit und mit dem Bromüberschuß an.

Es vermag also nach dem Bromierungsverfahren fast ein beliebiger Gehalt an Pikrotoxinin gefunden werden, sowohl der von Meyer und Bruger zu 54,9 Proz. angegebene, als auch der molekulare Wert von 48,5 Proz.

Somit war die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung des Pikrotins wieder offen, und damit die Wahrscheinlichkeit wieder groß, daß das Pikrotoxinin und Pikrotin im Pikrotoxin doch im molekularen Verhältnisse vorhanden sind.

II. Das optische Verhalten.

Um den Pikrotoxiningehalt im Pikrotoxin und damit dessen Zusammensetzung zu ermitteln, bediente sich Bruger[1]) zweitens der Größe der optischen Drehung des Pikrotoxins und des Pikrotins andererseits. Er findet hierbei für den Pikrotoxiningehalt denselben Wert 54,9 Proz., den er im Mittel nach dem Bromierungsverfahren hergeleitet hat.

Diese Beweisführung ist nicht aufrecht zu erhalten. Auf anderem Wege gelangte ich gleichfalls unter Ver-

[1]) Diss. Berlin 1898, S. 30.

wertung der optischen Aktivität des Pikrotins zu einem wesentlich verschiedenen Ergebnis.

Durch Zusammenkrystallisieren von Pikrotoxinin und Pikrotin läßt sich (selbst bei starker Variation des Gemenges) ein Produkt isolieren, das, wie Meyer[1]) und Meyer und Bruger[2]) zeigten, mit natürlichem Pikrotoxin identisch ist.

1. Wäre nun das von Meyer und Bruger angegebene nicht mol. Verhältnis der Bestandteile zutreffend, so müßte durch Zusammenkrystallisieren der danach berechneten Mengen Pikrotoxinin und Pikrotin ein Produkt entstehen, das, wenn man es in verschiedene Krystallfraktionen zerlegte, in jeder Fraktion reines Pikrotoxin enthielte, und jede Fraktion hätte das dem natürlichen Pikrotoxin entsprechende spezifische Drehungsvermögen aufzuweisen, während Abweichungen beweisen würden, daß eben nicht die angewendeten Mengenverhältnisse durchgehend zu natürlichem Pikrotoxin zusammentreten können.

2. Umgekehrt, ist das Pikrotoxin aus im mol. Verhältnis zueinander stehenden Mengen seiner Bestandteile aufgebaut, so müßte eine im mol. Verhältnis hergestellte Lösung der beiden Komponenten in jeder Krystallfraktion Pikrotoxin aufweisen, mit anderen Worten, das Produkt vom ersten bis zum letzten Krystall Pikrotoxin darstellen, und die einzelnen Fraktionen müßten das gleiche spezifische Drehungsvermögen zeigen.

Das zu diesen Versuchen von mir verwendete Pikrotoxinin war durch Reduktion aus dem Brompikrotoxinin gewonnen und hatte den Schmelzp. 207°. Das *Pikrotin* war aus dem Pikrotoxin mit Natronlauge dargestellt, wodurch es bei völliger Zerstörung des Pikrotoxinins nach dem Ansäuern völlig pikrotoxininfrei und bei 255° schmelzend gewonnen wird.

Die optische Untersuchung dieser Substanzen ergab:

---

[1]) Ber. d. d. Pharm. Ges. **7**, 16 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2963 (1898).

Pikrotin: abs. Alkohol:

p = 2,07; d = 0,8065; l = 2; $\alpha = -2{,}333^0$; $[\alpha]_D^{16} = -69{,}94^0$.

Pikrotoxinin: in abs. alk. Lösung: Inaktiv.

in Chloroform:

p = 1,40; d = 1,498; l = 1; $\alpha = -0{,}15^0$; $[\alpha]_D^{19} = -7{,}13^0$.

Versuch A (mit molekularen Verhältnissen).

Das 3 Stunden bei 100° entwässerte, darauf 10 Stunden im Vakuum getrocknete, stark hygroskopische Pikrotoxinin (1,7996 g) wurde im verschließbaren Wägeglas genau gewogen und gemeinsam mit dem danach berechneten Pikrotin (1,9106 g) in etwa 650 ccm heißem Wasser gelöst und in 4 Fraktionen zur Krystallisation gebracht.

Die Fraktionen wurden bei 110° getrocknet und dann optisch untersucht.[1])

1. Anschuß: 0,81 g, Schmelzp. 205°.

p = 2,43; d = 0,805; l = 2; $\alpha = -1{,}6333^0$; $[\alpha]_D^{18} = -41{,}67^0$.

2. Anschuß: 1,65 g, Schmelzp. 203°.

p = 2,486; d = 0,804; l = 2; $\alpha = -1{,}15666^0$; $[\alpha]_D^{18} = -37{,}94^0$.

3. Anschuß: 0,61 g, Schmelzp. 199°.

p = 2,441; d = 0,8048; l = 2; $\alpha = -1{,}18333^0$; $[\alpha]_D^{20} = -30{,}11^0$

4. Anschuß: 0,62 g, Schmelzp. 199°.

p = 2,517; d = 0,804; l = 1; $\alpha = -0{,}51666^0$; $[\alpha]_D^{19} = -25{,}53^0$.

Die erhaltenen Werte weichen, bis auf den der dritten Fraktion, stark von dem beim natürlichen Pikrotoxin gefundenen Wert $[\alpha]_D^{16} = -30{,}06^0$ ab; es kann also bei diesem Versuch von einem einheitlichen Produkte nicht die Rede sein.

Nach den Angaben von Meyer und Bruger[2]) war zu erwarten, daß die Hauptmenge als Pikrotoxin auskrystallisiere, während sich die etwaige Abweichung vom natürlichen Pikrotoxin am Anfang oder am Ende, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der überschüssigen Komponente geltend machen sollte.

---

[1]) Diese, wie auch alle folgenden Bestimmungen wurden in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2963 (1898).

Hier war jedoch eine völlige Verschiebung der Bestandteile eingetreten: Die erste Hälfte der ausgeschiedenen Substanzmengen enthielt jedenfalls überwiegend Pikrotin, die letzte Hälfte überwiegend Pikrotoxinin und nur im dritten Anschuß wurde ein Produkt erhalten, dem man annähernd Pikrotoxineigenschaften zusprechen konnte.

Das Bild war also völlig anders als man nach den bisherigen Kenntnissen unter allen Umständen hätte erwarten müssen, sei es, daß das Verhältnis des natürlichen Pikrotoxins getroffen war oder nicht. Als Grund hierfür schienen mir folgende Tatsachen in Frage zu kommen.

Die zur Lösung verwendete Quantität Wasser war so bemessen worden, daß ein Teil der Substanz bei Abkühlung auf Zimmertemperatur auskrystallisieren mußte.

Nun hatte Barth[1]), später Schmidt[2]) gezeigt, daß das Pikrotoxin durch bloßes Auskochen mit Benzol oder Chloroform in seine Bestandteile zerlegt werden kann.

Wirkt aber schon die Siedetemperatur von Benzol und Chloroform spaltend auf das Molekül Pikrotoxin, so kann erwartet werden, daß es auch durch *heißes* Wasser in seine Bestandteile gespalten wird; arbeitet man nun mit konz. Lösungen in der Hitze, so kann beim Abkühlen die Krystallisation der schwerlöslicheren Komponente beginnen, ehe die Temperatur des Existenzgebietes der Verbindung erreicht ist und es können so die experimentell gefundenen Abweichungen ihre Erklärung finden.

Trifft diese Annahme zu, so war zu erwarten, daß auch das käufliche Pikrotoxin beim Umkrystallisieren eine solche teilweise Spaltung in seine Bestandteile erleiden müsse, die sich bei der fraktionierten Krystallisation durch ein verschiedenes optisches Verhalten der

---

[1]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **81** [2], 7 (1880).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 817 (1881). Diese Annalen **222**, 313 (1884).

einzelnen Krystallfraktionen erkennen zu geben hätte. Ich zerlegte daher käufliches Pikrotoxin durch Umkrystallisieren aus Wasser in Fraktionen und bestimmte deren spezifisches Drehungsvermögen.

Das käufliche Pikrotoxin, vor dem Umkrystallisieren bei 202° schmelzend, lieferte den Wert:

$p = 3{,}089$; $d = 0{,}811$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}483°$; $[\alpha]_D^{13} = -29{,}6°$.

Es wurden nun etwa 15 g dieses Pikrotoxins in 800—900 ccm Wasser gelöst und fünf verschiedene Fraktionen dargestellt; die letzte etwas gefärbte Mutterlauge blieb unberücksichtigt.

1. Anschuß: 2,9 g, Schmelzp. 202°.
$p = 2{,}98$; $d = 0{,}810$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}517°$; $[\alpha]_D^{12} = -31{,}4°$.

2. Anschuß: 3,6 g, Schmelzp. 202°.
$p = 2{,}99$; $d = 0{,}810$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}533°$; $[\alpha]_D^{12} = -31{,}6°$.

3. Anschuß: 2,2 g, Schmelzp. 199°.
$p = 3{,}045$; $d = 0{,}810$; $l = 2$; $\alpha = -0{,}95°$; $[\alpha]_D^{12} = -19{,}3°$.

4. Anschuß: 2,5 g, Schmelzp. 199—200°.
$p = 3{,}02$; $d = 0{,}809$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}333°$; $[\alpha]_D^{12} = -27{,}2°$.

5. Anschuß: 2,1 g, Schmelzp. 201°.
$p = 3{,}05$; $d = 0{,}811$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}417°$; $[\alpha]_D^{12} = -28{,}6°$.

Aus diesem Versuche ergibt sich, daß das bisher als einheitlich angesehene Produkt Pikrotoxin beim Umkrystallisieren in überraschender Weise durch teilweise Spaltung in seine Bestandteile verschiedene Gemenge zu liefern vermag, die sich jedoch — und das hat stets für die Einheitlichkeit des Pikrotoxins gesprochen — im Schmelzpunkte kaum voneinander unterscheiden, wie dies auch Bruger[1]) betont, „daß durch Zusammenkrystallisieren von Pikrotoxinin mit Pikrotin in verschiedenen Verhältnissen Gemische beider Substanzen dargestellt werden konnten, welche auch bei sehr abweichendem Gehalte an Pikrotin dennoch den Schmelzp. 199—200° des natürlichen reinen Pikrotoxins mit Schärfe aufwiesen.“

---

[1]) Diss. Berlin, 1898, S. 33.

Es darf daher künftig nicht mehr der Schmelzpunkt zur Charakterisierung des Pikrotoxins in bezug auf Reinheit oder Zusammensetzung herangezogen werden, sondern statt dessen das spezifische Drehungsvermögen.

Bei dieser außerordentlich leichten, durch vorstehenden Versuch nachgewiesenen Veränderung bei der Krystallisation erschien es kaum verständlich, wie dennoch ein anscheinend einheitliches Produkt im großen dargestellt und in den Handel gebracht werden könne. Da dies dennoch der Fall ist und auch beim Umkrystallisieren von Pikrotoxin — im allgemeinen — wieder einheitliches Produkt gewonnen wird, konnte der Grund nur darin gefunden werden, daß eine heiße starke Lösung von Pikrotoxin wohl beim Abkühlen zunächst die einzelnen Komponenten bzw. zunächst die schwerlösliche auskrystallisieren läßt, um dann aber in der Kälte in Berührung mit der Mutterlauge — Verhältnisse, wie sie bei der Darstellung im großen wohl regelmäßig eintreffen — die andere Komponente zum Aggregat Pikrotoxin wieder anzulagern. Ein Versuch bestätigt diese Annahme:

Es wurden wiederum etwa 15 g Pikrotoxin der fraktionierten Krystallisation aus verdünnt alkoholischer Lösung unterworfen, jedoch mit der Vorsorge, daß die Mutterlauge zwei Tage lang mit den ausgeschiedenen Krystallen in Berührung blieb; die letzte gefärbte Mutterlauge blieb wieder unberücksichtigt.

1. Anschuß: 2,9 g, Schmelzp. 202°.
$p = 2,99$; $d = 0,810$; $l = 2$; $\alpha = -1,467°$; $[\alpha]_D^{12} = -30,2°$.

2. Anschuß: 1 g, Schmelzp. 201°.
$p = 2,98$; $d = 0,809$; $l = 2$; $\alpha = -1,5°$; $[\alpha]_D^{12} = -31,04°$.

3. Anschuß: 1,4 g, Schmelzp. 202°.
$p = 2,44$; $d = 0,807$; $l = 2$; $\alpha = -1,183°$; $[\alpha]_D^{12} = -30,1°$.

4. Anschuß: 3,5 g, Schmelzp. 201°.
$p = 3,05$; $d = 0,806$; $l = 2$; $\alpha = -1,517°$; $[\alpha]_D^{16} = -30,1°$.

5. Anschuß: 1,5 g, Schmelzp. 200°.
$p = 3,054$; $d = 0,807$; $l = 2$; $\alpha = -1,3°$; $[\alpha]_D^{16} = -26,4°$.

6. Anschuß: 2,3 g, Schmelzp. 200°.
$p = 3{,}01$; $d = 0{,}809$; $l = 2$; $\alpha = -1{,}15°$; $[\alpha]_D^{14} = -23{,}6°$.

Dieser Versuch erweist, daß sich aus dem käuflichen Pikrotoxin beim „langsamen“ Umkrystallisieren annähernd einheitliche Produkte erzielen lassen; weiter aber zeigt er, daß das käufliche Pikrotoxin ein Gemenge darstellt. Stellen auch die vier ersten Fraktionen annähernd identisch zusammengesetzte Produkte dar, so krystallisieren jedoch zum Schluß weniger drehende, also pikrotinreichere Produkte aus, als zuerst.

Man darf daher annehmen, daß ein mit Recht als einheitlich anzusprechendes Pikrotoxin bisher kaum in den Händen der Bearbeiter gewesen ist, da diese leichte Verschiebung der Bestandteile, wie sie speziell der erste Versuch bei der gewöhnlichen Art der Umkrystallisation zeigte, nicht bekannt war. Auch geht daher den bisherigen Bestimmungen des spezifischen Drehungsvermögens des „Pikrotoxins“ jeder Anspruch auf Korrektheit ab. Immerhin beweist der Versuch, daß man selbst aus pikrotoxininreicheren Präparaten von Pikrotoxin, falls man es langsam fraktioniert krystallisiert, zu annähernd identischen Produkten gelangen kann, deren spezifische Drehung gegen $-30°$ zu liegen scheint, und die man, wie durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen werden wird, als „Pikrotoxin“ im wahren Sinne anzusprechen hat.

Daß weiter auch künstliche Gemenge aus Pikrotoxinin und Pikrotin beim langsamen Umkrystallisieren gleichfalls Produkte liefern, deren spezifische Drehung diesem Werte nahe kommen, ergibt sich aus folgendem:

Es wurde aus dem Versuch A die zweite Krystallfraktion, die das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{18} = -37{,}94°$ aufwies und augenscheinlich aus Pikrotoxinin und überschüssigem Pikrotin bestand, abermals aus Wasser umkrystallisiert, mit der Vorsorge, daß die Mutterlauge zwei Tage lang mit den ausgeschiedenen Krystallen in Berührung blieb und etwa die Hälfte der

Substanz noch in Lösung war. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten den Schmelzp. 199—200°. Diese ergaben:

$p = 2,474$; $d = 0,803$; $l = 2$; $\alpha = -1,204°$; $[\alpha]_D^{18} = -30,30°$.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen ließ sich nun bei den Versuchen zur Realisierung eines einheitlichen Pikrotoxins und zur Entscheidung der Mengenverhältnisse des Pikrotoxinins und Pikrotins im Pikrotoxin, ein anderes Resultat erwarten, wenn der Versuch so gestaltet wird, daß die verwendete Substanz in hinreichend Wasser gelöst wird, um nicht bei der Abkühlung sofort auszukrystallisieren.

Daher setzte ich nun zwei neue Versuche an, den Versuch B mit Substanzmengen im molekularen und den Versuch C mit Substanzmengen in dem von Meyer und Bruger angegebenen Verhältnis. Die Bestandteile wurden genau wie bei Versuch A abgewogen und zusammen in 1 Liter Wasser gelöst. Dann wurde teils über konz. Schwefelsäure, teils zur Beschleunigung im Vakuum — jedenfalls bei Zimmertemperatur — abgedunstet und bei jedem Versuche vier Krystallisationen gemacht.

Versuch B (mol. Verhältnis).

1,8080 g Pikrotoxinin und 1,9195 g Pikrotin.

1. Anschuß: 0,92 g, Schmelzp. 200°.

$p = 2,435$; $d = 0,805$; $l = 2$; $\alpha = -1,235°$; $[\alpha]_D^{18} = -31,5°$.

2. Anschuß: 1,3 g, Schmelzp. 200°.

$p = 2,481$; $d = 0,805$; $l = 2$; $\alpha = -1,238°$; $[\alpha]_D^{18} = -31,00°$.

3. Anschuß: 0,8 g, Schmelzp. 199°.

$p = 2,44$; $d = 0,804$; $l = 2$; $\alpha = -1,162°$; $[\alpha]_D^{18} = -29,57°$.

4. Anschuß: 0,7 g, Schmelzp. 199°.

$p = 2,447$; $d = 0,804$; $l = 2$; $\alpha = -1,206°$; $[\alpha]_D^{18} = -30,65°$.

Versuch C (Verhältnis nach Meyer und Bruger).

1,8222 g Pikrotoxinin und 1,4970 g Pikrotin.

1. Anschuß: 0,7 g, Schmelzp. 200°.

$p = 2,443$; $d = 0,805$; $l = 2$; $\alpha = -1,317°$; $[\alpha]_D^{20} = -33,5°$.

2. Anschuß: 0,8 g, Schmelzp. 199—200°.
p = 2,453; d = 0,804; l = 2; $\alpha = -1,283°$; $[\alpha]_D^{19} = -32,51°$.

3. Anschuß: 1,2 g, Schmelzp. 199°.
p = 2,453; d = 0,805; l = 2; $\alpha = -0,9°$; $[\alpha]_D^{19} = -22,78°$.

4. Anschuß: 0,5 g, Schmelzp. 197°.
p = 2,457; d = 0,803; l = 1; $\alpha = -0,4833°$; $[\alpha]_D^{19} = -15,79°$.

Diese Bestimmungen werfen nun ein neues Licht auf die Zusammensetzung des Pikrotoxins. Es ergibt sich, daß bei Versuch B (mol. Verhältnis) jede Fraktion in großer Annäherung dieselbe spezifische Drehung aufweist, wogegen bei dem ganz analog durchgeführten Versuch (im Sinne Meyer und Brugers) die Abweichungen so offenkundig sind, daß von einem einheitlichen Produkte nicht mehr die Rede sein kann.

Die geringen Abweichungen, die auch beim Versuch B (mol. Verhältnis) vorliegen, spielen in Hinsicht auf die großen Differenzen des Versuches C keine Rolle und finden ihre Erklärung durch den Versuch A, der zeigte, wie ungemein das Produkt von der Temperatur, und, wie anzunehmen, auch von der Konzentration beeinflußt wird, zumal auch im Laufe der langen Zeit, die verfloß, ehe die Lösungen von 1 Liter Wasser verdunstet waren, sich die letzten Mutterlaugen schwach gelblich färbten und bei dem Versuch C sogar einige Flocken absetzten, bedingt durch den Mehrgehalt des überschüssig vorhandenen — überaus leicht verharzenden Prikrotoxinins.

Ein aus molekularen Mengen der Bestandteile zusammengesetztes Prikrotoxin vermag also beim Krystallisieren unter sich sehr angenährt identische Krystallfraktionen zu liefern, wo hingegen aus einem nach den Angaben von Meyer und Bruger zusammengesetzten Pikrotoxin sehr verschiedenartige Fraktionen relsultieren. *Das Pikrotoxin ist daher ein Aggregat molekularer Mengen Pikrotoxinin und Pikrotin.* Es liegt also am nächsten, es als eine, wenn auch leicht spaltbare Verbindung anzusehen, eine Auffassung, die durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ihre Bestätigung findet.

Weiter mögen sich aus dieser leichten Verschiebbarkeit der Bestandteile die früher so stark abweichenden Analysen des Pikrotoxins erklären, da man je nach Bedingungen vor allem der Temperatur und der Dauer, mit der die zunächst abgeschiedenen Krystalle mit der Mutterlauge in Berührung blieben, zu verschieden zusammengesetzten Krystallaggregaten kommen mußte. Ebenfalls finden auch hierin „die scheinbaren Ungereimtheiten" ihren Grund, über die Barth[1]) Klage führt, die „beim Umkrystallisieren und Trennen der beiden Bestandteile des Pikrotoxins manchmal vorkommen, die von vornherein nicht zu erwarten waren, und zur größten Vorsicht mahnen, wenn man nach 10—15—20 maligem Umkrystallisieren aus den Eigenschaften der erhaltenen Substanzen und aus ihrer Zusammensetzung Schlüsse auf ihre Reinheit ziehen will."

III. Die Molekulargewichtsbestimmungen.

Barth[2]) sah in dem Pikrotoxin ein Gemenge seiner Bestandteile, während Paterno und Oglialoro[3]) wie auch Schmidt[4]) dasselbe für eine Verbindung ansahen, bis auch Paterno und Nasini[5]) durch Molekulargewichtsbestimmungen nachwiesen, „daß wenigstens in Eisessiglösung das Pikrotoxin gespalten ist, wenn es überhaupt nicht als ein Gemenge zu betrachten sei."

Diese Frage erschien schließlich gelöst im Sinne eines Gemenges einerseits durch die Resultate von Meyer und Bruger über die quantitative Zusammensetzung, andererseits durch die Molekulargewichtsbestimmungen derselben, welche nun nach Widerlegung der Meyer und Brugerschen Ergebnisse als einzige Stütze übrig-

---

[1]) Monatsh. 2, 809 (1881).

[2]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 81 [2], 7 (1880); Monatsh. 2, 796 (1881); 5, 65 (1884).

[3]) Gazz. chim. 11, 36 (1881); Ber. d. d. chem. Ges. 14, 539 (1881).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 817 (1881); diese Annalen 222, 351 (1884).

[5]) Gazz. chim. 16, 272 (1886).

bleiben. Bei ihren Molekulargewichtsbestimmungen finden Paterno und Nasini[1]) den Wert 215, Meyer[2]) 200—230 und schließlich Meyer und Bruger[3]) die Werte 200—240 (Siedemethode) und 270—280 (Gefriermethode), während sich für Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$ berechnet: 602.

Danach spricht allerdings nichts mehr zu gunsten des Pikrotoxins als Verbindung. Zu diesen Molekulargewichtsbestimmungen ist jedoch folgendes zu bemerken: Das Molekulargewicht des Pikrotoxins mit der Siedemethode bestimmen zu wollen, muß von vornherein als aussichtslos gelten, da es schon durch siedendes Benzol und Chloroform[4]) gespalten wird. Scheiden aber die nach der Siedemethode gefundenen Werte aus, so bleiben die von Paterno und Nasini zu 215 und von Meyer und Bruger zu 270—280 bestimmten Werte übrig, die jedoch keine befriedigende Übereinstimmung aufweisen.

Ich sah mich daher veranlaßt, neue Molekulargewichtsbestimmungen vom Pikrotoxin auszuführen.

Die von mir erhaltenen Werte zeigen nun ein völlig verändertes, von den früheren Bestimmungen gänzlich abweichendes Bild. Da von der Siedemethode abgesehen werden mußte, und die Löslichkeit des Pikrotoxins in Benzol minimal ist, so arbeitete ich in Eisessiglösung, indem ich nach und nach neue Substanzmengen zugab und so die Veränderung des Molekulargewichts bei steigender Konzentration feststellte.

Um ein nach den bisherigen Erfahrungen möglichst einheitliches und konstantes Pikrotoxin zugrunde zu legen, verwendete ich Präparate, die durch langsames Umkrystallisieren erhalten waren wie oben beschrieben und eine spezifische Drehung von angenähert -30^0 zeigten.

---

[1]) Gazz. chim. **16**, 272 (1886).

[2]) Ber. d. d. Pharm. Ges. **7**, 16 (1897).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2963 (1900); Bruger, Diss. S. 31.

[4]) Diese Annalen **222**, 322 ff. (1884).

Versuchsreihe I.

Eisessig 16,5127 g.

	Substanz	Erniedrigung	Prozentgehalt	Gefundenes Mol.-Gew.
1.	0,1011 g	0,068°	0,6 Proz.	351
2.	0,2418	0,141	1,46	405
3.	0,3656	0,211	2,2	409
4.	0,7464	0,418	4,5	422
5.	1,0400	0,536	6,3	458

Versuchsreihe II.

Eisessig 20,8680 g.

1.	0,1878 g	0,093°	0,9 Proz.	377
2.	0,2827	0,129	1,4	410
3.	0,4460	0,200	2,1	417
4.	0,8626	0,366	4,1	440
5.	1,1673	0,479	5,6	455
6.	1,4687	0,585	7,0	469
7.	1,9423	0,740	9,3	490
8.	2,4456	0,900	11,7	508

Versuchsreihe III.

Eisessig 20,3478 g.

1.	0,4437 g	0,20°	2,2 Proz.	425
2.	0,9402	0,400°	4,6	450
3.	1,6538	0,650	8,1	488
4.	2,1970	0,821	10,8	514

Versuchsreihe IV.

Eisessig 18,3743 g.

1.	1,4249 g	0,63°	7,7 Proz.	480
2.	1,9232	0,83	10,5	492
3.	2,9135	1,16	15,8	533 [1])

Zunächst zeigt sich, daß alle gefundenen Werte oberhalb der Molekulargewichte der Spaltungsprodukte Pikrotoxinin (292) und Pikrotin (310) liegen, ferner die ganz hervorstechende Tatsache, daß das gefundene Molekulargewicht ganz rapide und systematisch in sämtlichen Versuchsreihen mit dem Prozentgehalt ansteigt.

[1]) Bei dieser Bestimmung krystallisierte die Substanz bereits zuweilen mit dem Lösungsmittel aus.

Es ergibt sich aus diesen Bestimmungen, daß in der Tat das Molekül Pikrotoxin existiert: in verdünnter Eisessiglösung ist es jedoch zum großen Teil in seine Komponenten gespalten, zu einem Gleichgewichtszustande, der sich bei steigender Konzentration zugunsten der Verbindung verschiebt, da sämtliche Werte bei steigender Konzentration dem Werte 602 zustreben. Dies wird besonders offenkundig, wenn man die erhaltenen Werte graphisch darstellt, wobei der Prozentgehalt als Abszisse, das Molekulargewicht als Ordinate abgetragen wird.

Weiter zeigt sich hierbei, da man ja bei der graphischen Darstellung das Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolation abzuleiten vermag, daß die Verlängerung der Verbindungslinie der ersten Werte von Versuchsreihe I und II die Ordinatenachse bei etwa 310, in der Nähe des Existenzgebietes des Pikrotins schneidet, damit beweisend, daß in großer Verdünnung das Pikrotoxinmolekül in Eisessiglösung völlig in seine Komponenten zerfallen ist.

Vergleicht man die bei niedriger Konzentration erhaltenen Werte mit den von Meyer und Bruger und von Paterno und Nasini erhaltenen, so sieht man, daß die Werte der genannten Autoren sämtlich unter den Werten liegen, die selbst für die Spaltungsprodukte Pikrotoxinin und Pikrotin in Frage kommen; es ist daher zweifellos, daß dieselben Gemische in Händen gehabt haben. Andererseits zeigen die Bestimmungen der von mir benutzten Krystallfraktionen mit der spezifischen Drehung etwa -30^{0}, daß letztere in der Tat zum größten Teile aus der Verbindung Pikrotoxin bestehen.

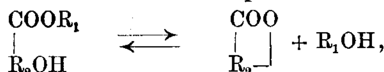
Die Vorstellung, die sich nach den nun gefundenen Resultaten von dem Wesen des Pikrotoxins ergibt, ist die, daß das Pikrotoxin eine ungemein labile Verbindungsform darstellt — die durch Erhöhung von Temperatur und auch durch Lösungsmittel leicht Spaltung in seine Bestandteile erleidet, um jedoch unter geeigneten Be-

dingungen: Erniedrigung der Temperatur, Verdunstung des Lösungsmittels, wieder in die Verbindung überzugehen. Es ist klar, daß beim Arbeiten mit Pikrotoxin sich diese Veränderungen leicht unter den Händen des Experimentators abspielen können, und ich sehe hierin den Grund der speziell von Barth[1]) wiederholt hervorgehobenen „Ungereimtheiten" beim Arbeiten mit Pikrotoxin.

Auf Grund der vor der Hand noch sehr ungeklärten Strukturverhältnisse des Pikrotoxins ist es nicht ganz leicht, sich ein Bild dieses labilen Systems zu machen. Es sei jedoch in diesem Zusammenhange eine Deutung gegeben, ohne dieselbe als definitiv hinstellen zu wollen.

Barth[2]) sah einen wesentlichen Grund gegen die Annahme der „Verbindung" darin, daß das Pikrotoxin beim Auskochen mit indifferenten Lösungsmitteln — „ohne etwas aufzunehmen oder abzuspalten" — in seine Bestandteile zerlegt werden könne.

Nun stellen nach früheren Untersuchungen Pikrotoxinin und Pikrotin mehrwertige Alkohole dar, außerdem kommt nach Meyer und Bruger[3]) dem Pikrotoxinin und wie ich demnächst zeigen werde auch dem Pikrotin Lactonfunktion zu. Es ist nun denkbar, daß im Pikrotoxin selbst ein Ester vorliegt in dem Sinne, daß eine der Komponenten die Rolle des Alkohols die andere — mit der Lactonfunktion — die Rolle eines Säurerestes übernimmt, um so glatt in ein unter gewissen Bedingungen stabileres System: Alkohol und Lacton übergehen zu können, — und umgekehrt —, ohne daß dabei das System etwas „aufzunehmen oder abzuspalten" braucht im Sinne:



was nach Barth mit einer „Verbindung" Pikrotoxin nicht vereinbar sein sollte.

---

[1]) Monatsh. 2, 809 (1881).

[2]) Monatsh. 5, 65 (1884).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2971 (1898).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

Über die Bromierung von m-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Homovanillinsäure;

von *R. Pschorr.*

(Eingelaufen am 22. Mai 1912.)

Die nachstehend zusammengefaßten Bromierungsversuche wurden angestellt, um Verbindungen bestimmter Konstitution als Ausgangsmaterialien für weitere, zum Teil in der folgenden Abhandlung beschriebene Synthesen in der Phenanthrenreihe zu gewinnen.

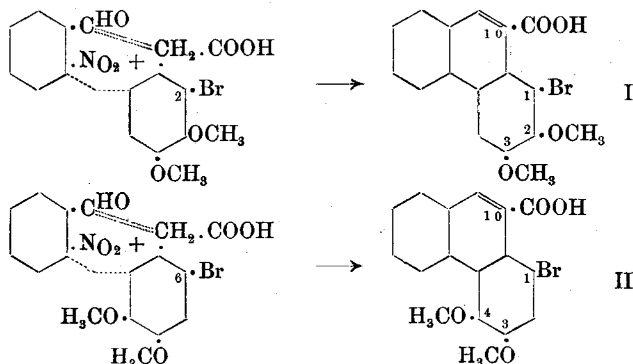
Die *Bromierung* des *3-Oxybenzaldehyds* wie auch seines *Methyläthers* führt zum Eintritt des Halogens in Stellung 6. Dies ergibt sich daraus, daß die aus dem bromierten Methoxyaldehyd durch Oxydation entstehende *Brom-m-methoxybenzoesäure* identisch war mit der gleichen Verbindung, die aus dem bekannten *6-Nitro-m-methoxybenzaldehyd* nach den üblichen Methoden sich gewinnen ließ.

Auf *Protokatechualdehyd* sowie *Vanillin* wirkt Brom unter Bildung von *3,4-Dioxy-5-brombenzaldehyd* bzw. von dessen *3-Methyläther* ein. Die zum Stellungsnachweis durchgeführte Oxydation des zugehörigen Dimethyläthers (Bromveratrumaldehyds) ergab die bekannte *3,4-Dimethoxybrombenzoesäure* (5-Bromveratrumsäure). Wird dagegen der *Vanillinmethyläther* (Veratrumaldehyd) der Bromierung unterworfen, so entsteht das *6-Brom*derivat. Auch hier erfolgte der Nachweis durch die Umwandlung des Aldehyds in die Säure, die sich als identisch mit der bekannten *6-Bromveratrumsäure* erwies.

Homovanillinsäure (3-Methoxy-4-oxyphenylessigsäure) sowie ihr Acetylderivat und die Dimethyläthersäure (Homoveratrumsäure) liefern Monobromderivate. Da die beiden erstgenannten Verbindungen nach der Bromierung

sich in das Bromderivat der letztgenannten überführen lassen, muß in allen drei Säuren das Halogen an die gleiche Stelle getreten sein. Der oxydative Abbau der substituierten Phenylessigsäuren zur entsprechenden Benzoesäure ließ sich nicht durchführen. Zur Ermittlung der Konstitution konnte zunächst festgestellt werden, daß das Halogen nicht in Stellung 5 eingetreten war, denn das Bromierungsprodukt der Homoveratrumsäure war verschieden von der Verbindung gleicher Zusammensetzung, die sich ausgehend vom bekannten 5-Bromvanillin aufbauen ließ.

Die Entscheidung zwischen den beiden noch bleibenden Möglichkeiten, Substitution in 2 oder 6, ergab sich gelegentlich eines gleichzeitig aus anderen Gründen ausgeführten synthetischen Versuches in der Phenanthrenreihe. Unter Verwendung der in Frage stehenden (2- oder 6-) Bromhomoveratrumsäure und o-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterialien mußte die nachfolgend skizzierte Synthese entweder zur 1-Brom-2,3-dimethoxy- (I) oder zur 1-Brom-3,4-dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure (II)



führen und weiterhin nach Rückersatz des Halogens durch Wasserstoff die 2,3- oder die 3,4-Dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure liefern.

Von diesen beiden Isomeren konnte die *2,3-Verbindung* auf anderem Wege erhalten und durch die Umwandlung in *2,3-Dimethoxyphenanthren* ihrer Kon-

stitution nach sichergestellt werden. Sie erwies sich verschieden von der aus Bromhomoveratrumsäure aufgebauten Dimethoxyphenanthrencarbonsäure. Dieser kommt somit die Konstitution der in 3,4-dimethoxylierten Säure und der bromierten jene der 1-Brom-3,4-dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure (II) zu. Daraus ergibt sich, daß dem Ausgangsmaterial die Formel der *6-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure* (6-Bromhomoveratrumsäure) entspricht.

Experimentelles.

[Mitbearbeitet von *W. Selle, W. Koch, H. Stoof, O. Treidel.*]

I. 6-Brom-3-oxybenzaldehyd.

Zur 10prozentigen Lösung des m-Oxybenzaldehyds in Chloroform wurde die berechnete Menge einer etwa 2n-Br_2-Chloroformlösung zugegeben und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der beim Abkühlen auf Eis krystallinisch sich abscheidende *6-Brom-3-oxybenzaldehyd* bildete, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, feine farblose Nadeln vom Schmelzp. 135° (korr.), die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute etwa 50 Proz. der Theorie, sie wird um etwa 10 Proz. erhöht, wenn man bei der Wiederholung der Darstellung die Chloroformmutterlaugen wieder verwendet.

	Ber. für $C_7H_5O_2Br$	Gef.[1]
Br	39,80	40,07

Das *Semicarbazon*, in Eisessiglösung hergestellt, bildet längliche, schmale Prismen vom Schmelzp. 253° (korr.).

	Ber. für $C_8H_8N_3O_2Br$	Gef.
C	37,21	37,51
H	3,10	3,28
N	16,28	15,82

Durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung geht der Oxyaldehyd in den *6-Brom-3-methoxybenzaldehyd* über, der durch Ausäthern isoliert, zunächst als bald krystallinisch erstarrendes Öl gewonnen und

[1]) W. Selle, Inaug.-Diss., Berlin 1910 (E. Ebering).

durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in flachen, bei 75—76° schmelzenden, in den gebräuchlichen organischen Lösungmitteln leicht löslichen Platten erhalten wird.

	Ber. für $C_8H_7O_2Br$	Gef.
Br	37,21	37,46

Das *Semicarbazon* des Methyläthers besteht aus Stäbchen, die sich bei 251° (korr.) zersetzen.

	Ber. für $C_9H_{10}N_3O_2Br$	Gef.
N	15,44	14,97
Br	29,41	29,12

Der *6-Brom-3-methoxybenzaldehyd* wurde auch erhalten, als wir zur Chloroformlösung des Methoxybenzaldehyds in der Siedehitze allmählich Brom, in Chloroform gelöst, zutropfen ließen. Das nach Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende Öl wurde destilliert, das Destillat nach dem Erstarren aus Äther-Petroläther oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 75°. Ausbeute fast quantitativ.

	Ber. für $C_8H_7O_2Br$	Gef.
C	44,65	44,47
H	3,25	3,34
Br	37,21	37,09

6-Brom-3-methoxybenzoesäure.

Die Lösung von 10 g Aldehyd in 150 ccm Aceton wurde mit einer Lösung von 7 g Permanganat in 150 ccm Wasser allmählich versetzt. Nachdem die vom Manganschlamm abfiltrierte Lösung zur Entfernung etwa unangegriffenen Aldehyds ausgeäthert war, wurde angesäuert und der krystallinische Niederschlag aus 75 Tln. Wasser umkrystallisiert, wobei sich feine, lange Nadeln vom Schmelzp. 161—162° (korr.) ergaben. Ausbeute 60 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_8H_7O_3Br$	Gef.
C	41,56	41,62
H	3,03	3,23
Br	34,63	34,68

Zum *Vergleich* wurden die *2-Brom-* und die *6-Brommethoxybenzoesäure* ausgehend vom 2-Nitro- bzw. 6-Nitro-3 methoxybenzaldehyd hergestellt. Von diesen erwies sich die letzgenannte identisch mit der oben beschriebenen Brommethoxybenzoesäure.

2-Brom-3-methoxybenzoesäure.

Der *2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd* lieferte uns, nach den Angaben von Rieche[1]) behandelt, die 2-Nitro-3-methoxybenzoesäure, aus der wir die *2-Amino-3-methoxybenzoesäure* erhielten, als wir die Nitrosäure mit 10 Tln. Ferrosulfat und Ammoniak reduzierten. Aus der vom Eisenschlamm abfiltrierten Lösung schied sich beim Ansäuern die Aminosäure krystallinisch ab. Aus Wasser wurde sie in beiderseitig zugespitzten, bei 169—170° (korr.) schmelzenden Stäbchen erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, kaum löslich in Äther, Chloroform, Benzol. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_8H_9NO_3$	Gef.
C	57,48	57,20
H	5,38	5,57

Das *Bromhydrat* krystallisiert aus *n*-Bromwasserstoffsäure in Prismen, die an der Luft verwittern

	Ber. für $C_8H_9NO_3, HBr$	Gef.
Br	32,26	32,23

Die *diazotierte* Aminosäure ergab bei der Behandlung mit Kupferbromür die *2-Brom-3-methoxybenzoesäure*, die sich gegen Ende der Stickstoffentwicklung in langen Nadeln abschied. Diese schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus 40 Tln. Wasser bei 153—155° und waren in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform leicht löslich. Ausbeute 90 Proz. der Theorie. Die Mischprobe mit der aus Brommethoxybenzaldehyd hergestellten Säure ergab eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes.

	Ber. für $C_8H_7O_3Br$	Gef.
C	41,56	41,75
H	3,03	3,25
Br	34,63	34,60

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2352 (1889).

6-Brom-3-methoxybenzoesäure.

Der zur Darstellung nötige *6-Nitro-3-methoxybenzaldehyd* wurde aus m-Oxybenzaldehyd bereitet. Dessen Nitrierung erfolgte im allgemeinen nach der Vorschrift von Tiemann und Ludwig[1]), sowie von Pschorr und Seydel[2]), die noch eine weitere Ausarbeitung erfuhr.

30 g m-Oxybenzaldehyd werden in 300 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,17 bei 35—45° unter Turbinieren allmählich eingetragen, wobei weitere Erwärmung sorgsam zu vermeiden ist. Gegen Ende der Zugabe beginnt die Nitroverbindung sich abzuscheiden. Nach Eingießen in die etwa zwanzigfache Menge Eiswasser und einstündigem Stehen wird der lehmfarbene Niederschlag möglichst scharf abgepreßt und mit 250 ccm Benzol ausgekocht, das Ungelöste (etwa 10 g) abfiltriert und mit 200 ccm heißem Wasser aufgenommen. Die beim Abkühlen bis auf 35° ausfallende, rasch abfiltrierte Krystallmasse bestand aus reinem *6-Nitro-3-oxybenzaldehyd* vom Schmelzpunkt 167°, Ausbeute 7,5 g.

Der durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Oxyaldehyds erhaltene Methyläther ergab bei der Oxydation in alkalischer Lösung die *6-Nitro-3-methoxybenzoesäure* vom Schmelzp. 132—133°. Ausbeute 70—80 Proz. der Theorie.

6-Amino-3-methoxybenzoesäure. Die Lösung von 21 g Nitrosäure in wenig verdünntem Ammoniak trugen wir allmählich in das auf etwa 93° erhitzte Reduktionsgemisch (21 g Ferrosulfat 50 ccm Wasser, 25 ccm konz. Ammoniak) ein, filtrierten nach Absitzen des Eisenschlammes heiß ab, neutralisierten nach dem Abkühlen sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und filtrierten von eventuell nachträglich eintretender amorpher, eisenhaltiger Ausscheidung ab. Aus dem Filtrat schied sich bei längerem Stehen zu 50 Proz. der Theorie (etwas reichlicher, etwa zu 60 Proz., wenn die Lösung vorher im Vakuum auf die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2052 (1882).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4000 (1901).

Hälfte eingedampft war) die *6-Amino-3-methoxybenzoesäure* krystallinisch ab. Zur Reinigung wurde sie mit Äther aufgenommen und aus der filtrierten eingeengten Lösung in feinen, *gelben* Nädelchen erhalten, die bei 149° schmolzen. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten die Krystalle die gleichen Eigenschaften, dagegen lieferte die Substanz im Vakuum bei 130° ein Sublimat *farbloser*, bei 150° schmelzender, feiner Nadeln.

	Ber. für $C_8H_9NO_3$	Gef.[1])
C	57,48	57,68
H	5,38	5,56
N	8,38	8,23

Das schwer lösliche *Sulfat* schied sich aus der wäßrigen Lösung der Aminosäure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in langen, schwach violett gefärbten Säulen ab.

	Ber. für $C_8H_9NO_3, H_2SO_4$	Gef.
C	44,44	44,47
H	4,63	4,82
S	7,41	7,52
N	6,48	6,59

Beim Erhitzen auf 130° im Vakuum zersetzte sich das Sulfat unter Sublimation der *Aminosäure*. Diazotiert und in üblicher Weise mit Kupferbromür behandelt, ergab die Aminosäure die *6-Brom-3-methoxybenzoesäure*, die bei 159—161° schmolz und sich identisch mit der oben beschriebenen, aus Brommethoxybenzaldehyd gewonnenen Säure erwies.

	Ber. für $C_8H_7O_3Br$	Gef.
C	41,55	41,50
H	3,03	2,96
Br	34,63	34,51

5-Brom-3,4-dioxybenzaldehyd.

Die 10 prozentige Lösung des Protocatechualdehyds in Eisessig wurde mit einem geringen Überschuß von Brom, gelöst in Eisessig, versetzt, worauf beim Reiben

[1]) W. Koch, Inaug.-Diss. Berlin 1912 [Zwönitz (C. B. Ott)].

Krystallisation erfolgte, die auf Zusatz verdünnter Essigsäure sich vermehrte. Aus 5 Tln. Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser wurde der *5-Brom-3,4-dioxybenzaldehyd* in Nadeln vom Schmelzp. 230° (korr.) erhalten.

	Ber. für $C_7H_5O_3Br$	Gef.[1]
C	38,71	38,71
H	2,30	2,66
Br	36,86	36,82

Das *Phenylhydrazon* krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 138—140°.

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2Br$	Gef.
N	9,12	9,06

Die *Diacetylverbindung*, durch Erhitzen des bromierten Dioxyaldehyds mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisierte aus Methylalkohol in würfelförmigen Prismen vom Schmelzp. 82—84° (korr.).

	Ber. für $C_{11}H_9O_5Br$	Gef.
C	43,85	43,76
H	2,99	3,27
Br	26,58	26,32

Die Behandlung der alkalischen Lösung des Dioxyaldehyds mit Dimethylsulfat ergab den *5-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd*, der, durch Ausäthern isoliert, aus 10 Tln. verdünntem Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. 62—64° krystallisierte.

	Ber. für $C_9H_9O_3Br$	Gef.
C	44,08	43,94
H	3,67	3,84
Br	32,66	32,92

Das zugehörige *Semicarbazon* bestand aus Nadeln vom Schmelzp. 202—203° (korr.).

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_3O_3Br$	Gef.
N	13,94	13,88

5-Brom-3-methoxy-4-oxybenzaldehyd.

Vanillin wurde in Chloroformlösung mit *Brom*, das gleichfalls in Chloroform gelöst war, unter Eiskühlung

[1]) W. Selle, Inaug.-Diss. Berlin 1910 (E. Ebering).

versetzt. Der sich alsbald abscheidende rötliche Körper sowie der nach Verdampfen des Chloroforms sich ergebende lieferte das *5-Bromvanillin* beim Umkrystallisieren als farblose, meist viereckige Blättchen vom Schmelzp. 164—166° (korr.) (F. Tiemann[1]) 160—161°).

In alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat geschüttelt, ging das Bromvanillin in den eben beschriebenen *5-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd* vom Schmelzp. 62—64° über.

	Ber. für $C_9H_9O_3Br$	Gef.[2])
Br	32,65	32,68

Semicarbazon. Nadeln, Schmelzp. 202—203°.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_3Br$	Gef.
N	13,94	13,86

Zum *Nachweis der Stellung* des Halogens im Bromprotocatechualdehyd und in dessen Mono- und Dimethyläther wurde letzterer in die Carbonsäure umgewandelt. Diese erwies sich identisch mit der 5-Brom-3,4-dimethoxybenzoesäure von Th. Zincke.[3])

A. *Durch Oxydation.* Die einprozentige Lösung des Aldehyds in Aceton wurde mit 20prozentiger Permanganatlösung bei Zimmertemperatur so lange versetzt, als noch rasche Entfärbung eintrat. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung ergab nach Verdampfen des Acetons ein gelbliches Öl, das in alkalisch-wäßriger Suspension ausgeäthert wurde. (Der Ätherauszug enthielt unverändertes Ausgangsprodukt.) Der aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gefällte Niederschlag, in Äther aufgenommen, erstarrte nach dem Verdampfen des Äthers krystallinisch und wurde aus 8 Tln. Methylalkohol in farblosen, bei 192—193° (korr.) schmelzenden Nadeln erhalten. Zincke gab den Schmelzpunkt zu 191° an.

	Ber. für $C_9H_9O_4Br$	Gef.
Br	30,63	29,81

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 615 (1874).
2) H. Stoof, Inaug.-Dissert. Berlin 1908 (A. W. Schade).
3) Diese Annalen 293, 184 (1896).

B. *Durch methylalkoholische Kalilauge.* Beim Schütteln von 30 g 5-Bromvanillinmethyläther mit 120 ccm gesättigter, methylalkoholischer Kalilauge trat zunächst Lösung ein, aus der sich nach etwa dreistündigem Erhitzen auf 100° ein pulvriger Niederschlag abschied. Nach Versetzen mit Wasser wurde zur Isolierung des substituierten Benzylalkohols (s. u.) ausgeäthert. Die alkalische, wäßrige Lösung ergab ein Gemisch von Säuren, das durch Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure, Trennung der Ester mittelst Natronlauge und Verseifung sich in *5-Bromveratrumsäure* vom Schmelzpunkt 192—193° (korr.) und *5-Bromprotocatechusäure* vom Schmelzp. 227—229° (korr.) [Zincke[1]) gibt 224° (korr.) an] zerlegen ließ.

Die ätherische Lösung, durch öfteres Schütteln mit Wasser vom Methylalkohol möglichst befreit, getrocknet und eingedampft, hinterließ ein helles, nicht erstarrendes Öl, das zweimal im Vakuum fraktioniert wurde, wobei schließlich der *5-Bromveratrylalkohol* unter 12 mm bei 190° (Th. g. i. D.) farblos überging.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3Br$	Gef.
C	43,74	43,69
H	4,48	4,66

III. 6-Brom-3,4-dimethoxybenzaldehyd.

Zur Lösung von 10 g Vanillinmethyläther in 25 ccm Eisessig ließen wir bei Zimmertemperatur etwas mehr als die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung allmählich zutropfen, wobei sich ein rotgelbes Produkt ausschied. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde abfiltriert, der Niederschlag in Methylalkohol gelöst und die warme Lösung bis zur beginnenden Krystallisation mit Wasser versetzt. Schmelzp. 149 bis 150° (korr.). Ausbeute etwa 75 Proz. der Theorie. Leicht löslich in den meisten Solvenzien mit Ausnahme von Ligroin und Wasser.

---

[1]) Diese Annalen **293**, 181 (1896).

	Ber. für $C_9H_9O_3Br$	Gef.[1]
Br	32,65	32,74

Das in essigsaurer Lösung hergestellte *Oxim*, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 167—168° (korr.), lieferte nach zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid das *Nitril der 6-Brom-3,4-dimethoxybenzoesäure*, das aus Methylalkohol in Stäbchen vom Schmelzp. 118—119° (korr.) krystallisierte.

	Ber. für $C_9H_8O_2NBr$	Gef.
N	5,80	5,87

Nach zweistündigem Kochen mit der vierfachen Menge $^n/_{10}$-Natronlauge war das Nitril in die zugehörige Säure umgewandelt, die den von Zincke[2]) für die *6-Brom-3,4-dimethoxybenzoesäure* angegebenen Schmelzp. 183° bis 184° zeigte.

	Ber. für $C_9H_9O_4Br$	Gef.
Br	30,63	30,71

Die gleiche Säure wurde auch erhalten, als der bromierte Aldehyd mit methylalkoholischer Kalilauge erhitzt wurde. Gleichzeitig entstand dabei der *6-Brom-3,4-dimethoxybenzylalkohol*, der aus Alkohol in Sternchen vom Schmelzp. 88—91° krystallisierte.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3Br$	Gef.
C	43,74	43,48
H	4,48	4,35

IV. 6-Brom-3-methoxy-4-oxyphenylessigsäure (6-Brom-α-homovanillinsäure).

Die nach der Vorschrift von Tiemann[3]) dargestellte, rohe *α-Homovanillinsäure* wurde vor der Verwendung entweder über den *Ester* gereinigt, oder es wurde der gereinigte Ester der Bromierung unterworfen.

Die Lösung von 50 g Rohsäure in 80 ccm Alkohol wurde unter Einleiten von Salzsäure 4 Stunden am

[1]) H. Stoof, Inaug.-Dissert. Berlin 1908 (A. W. Schade).

[2]) Diese Annalen **293**, 184 (1896).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 202 (1877).

Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum zurückbleibende ölige Ester wurde aus wäßrig-alkalischer Suspension ausgeäthert. Der Ätherrückstand, ein rötliches Öl (44 g), ging in der Hauptmenge unter 13—15 mm Druck bei 180—185° über.

Die Lösung von 5 g α-Homovanillinsäureester in 25 ccm Chloroform blieb nach Zugabe eines kleinen Überschusses an Brom, in Chloroform gelöst, eine halbe Stunde stehen, wobei sie hellgelb wurde. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb eine hellbraune Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrte (7 g). Aus 6 Tln. 50 prozentigem Methylalkohol krystallisierte der *6-Brom-3-methoxy-4-oxyphenylessigsäure-äthylester* (6-Brom-α-homovanillinsäureester) in prismatischen, bei 95° schmelzenden Nadeln. Ausbeute fast quantitativ.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_4Br$	Gef.[1]
C	45,67	45,52
H	4,53	4,61
Br	27,67	28,08

Beim Kochen des Esters mit wäßrigen Alkalien trat Verseifung ein. Die *6-Brom-3-methoxy-4-oxyphenylessigsäure* krystallisierte aus Wasser (1:20) in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 180—181°.

	Ber. für $C_9H_9O_4Br$	Gef.
C	41,37	41,27
H	3,47	3,57
Br	30,63	30,60

Das *Acetyl*derivat dieser Säure wurde durch Bromieren der Acetyl-α-homovanillinsäure in Chloroformlösung in prismatischen, bei 170—171° (korr.) schmelzenden Stäbchen erhalten.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_5Br$	Gef.
C	43,56	43,45
H	3,66	3,87

Die Verseifung führte zur eben erwähnten *6-Brom-α-homovanillinsäure* vom Schmelzp. 180—181° (korr.).

[1]) H. Stoof, Inaug.-Dissert. Berlin 1908 (A. W. Schade).

Beim Behandeln der alkalischen Lösung des eben beschriebenen Brom-α-homovanillinsäureesters mit Dimethylsulfat in der Wärme ergab sich der *Ester* der Äthersäure, der, ohne isoliert zu werden, durch Erwärmen mit Alkalien zur *6-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure* verseift wurde. Aus 40—50 Tln. Wasser krystallisierte die Säure bei raschem Abkühlen in krystallwasserfreien feinen Nadeln vom Schmelzp. 115—116° (korr.), bei langsamem Erkalten der Lösung in glänzenden, langen Spießen, die 1 Mol. Krystallwasser enthielten und bei 80° zu sintern begannen. Ausbeute etwa 90 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Br + H_2O$	Gef.
H_2O	6,54	(100° i. V.) 6,89

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Br$	Gef.
C	43,63	43,42
H	4,03	4,11
Br	29,07	29,26

Die *gleiche Säure* entstand, als man die 3,4-Dimethoxyphenylessigsäure der Bromierung unterwarf, doch war die Ausbeute erheblich geringer.

V. Ermittlung der Konstitution der 6-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure.

A. Zum Vergleich stellten wir zunächst aus dem 5-Bromveratrylalkohol über das Chlorid und Cyanid die *5-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure* dar:

5-Bromveratrylchlorid.

Die Lösung von 7 g des S. 32 beschriebenen Bromveratrylalkohols in Benzol wurde unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, 2 Stunden sich selbst überlassen, wobei die zunächst eingetretene, schwache Rotfärbung wieder verschwand und die auf Abscheidung von Wasser beruhende Trübung sich vermehrte. Durch kurzes Durchschütteln mit eisgekühlter überschüssiger Sodalösung von der Salzsäure befreit, abgetrennt und getrocknet, hinterließ die zunächst eingeengte Benzollösung beim Verdunsten im Vakuum das Chlorid als pulvrige

Masse (6 g), die aus 8 Tln. Petroläther in breiten Prismen krystallisierte, die bei 54° sinterten und bei 56–59° schmolzen.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2BrCl$	Gef.
C	40,67	40,75
H	3,79	3,94

5-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure.

5 g des Chlorids wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 1,4 g Cyankalium und wenig Wasser 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit 25 ccm Wasser und Abdestillieren des Alkohols resultierte eine ölige Suspension, die leicht in Äther ging. Der teilweise krystallinisch erstarrende Ätherrückstand (4,2 g), wurde ohne weitere Reinigung mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge 4 Stunden gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt und die nicht verseiften Anteile durch Ausäthern entfernt. Aus der wäßrig-alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern die *5-Brom-3,4-dimethoxyphenylessigsäure* teilweise ölig ab, sie wurde mit Äther aufgenommen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in wetzsteinförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 95—98° (korr.) erhalten. Ausbeute etwa 40 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Br$	Gef.
C	43,63	43,43
H	4,03	4,38
Br	29,07	29,14

Das Gemisch der 5-Bromsäure mit der oben beschriebenen durch direktes Bromieren von α-Homoveratrumsäure ergab eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 25°.

B. *Synthese der 3,4-Dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure.*

α-[6-Brom-3,4-dimethoxyphenyl]-2-nitrozimtsäure.

Das innig verriebene Gemisch von 15 g trocknem Natriumsalz der 6-Bromhomoveratrumsäure und 15 g o-Nitrobenzaldehyd, mit 75 ccm Essigsäureanhydrid

60 Stunden auf 100° erhitzt, ergab eine dunkelrote, beim Abkühlen strahlig erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser bis zur Zerstörung des Anhydrids erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen und Entfernen harziger Massen mit Alkali übersättigt, ausgeäthert und wieder angesäuert, lieferte die Lösung eine krystallinische Fällung des Zimtsäurederivates, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (1:14) in gelblichen, federartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 199—200° (korr.) erhalten wurde. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_6NBr$	Gef.
C	49,98	49,89
H	3,46	3,51
N	3,44	3,59

α-[6-Brom-3,4-dimethoxyphenyl]-2-aminozimtsäure.

10 g Nitrosäure wurden unter Anwendung von 60 g Ferrosulfat, 150 ccm Wasser und 180 ccm konz. Ammoniak bei etwa 93° in üblicher Weise reduziert. Beim langsamen Neutralisieren der vom Eisenschlamm abfiltrierten Lösung unter Kühlung schied sich die Aminosäure in gelben Flocken aus, die nach mehrstündigem Stehen krystallinisch wurden. Aus Alkohol (1:6) krystallisierte die Aminosäure (8 g) in Prismen vom Schmelzp. 194° bis 195° (korr.).

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_4NBr$	Gef.
C	53,95	54,17
H	4,26	4,57

1-Brom-3,4-dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure.

Die Lösung von 6,5 g Aminosäure in 65 ccm Alkohol und 7 ccm $^n/_5$-Salzsäure wurde beim Diazotieren mit Amylnitrit unter Kühlung schließlich dunkelrot. Nach halbstündigem Stehen mit 650 ccm Wasser verdünnt, entfärbte sie sich auf Zusatz von Kupferpulver unter langsamer Stickstoffentwicklung und Abscheidung der Carbonsäure im Laufe mehrerer Stunden. Alsdann wurde alkalisch gemacht, vom Kupfer abfiltriert, an-

gesäuert und die Carbonsäure in Äther aufgenommen. Der krystallinische Ätherrückstand lieferte aus Methylalkohol (1:8) fast farblose Prismen, die bei 168—175° stark sinterten, dann schmolzen und von 220° ab sich zersetzten. Ausbeute 60—65 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4Br$	Gef.
Br	22,14	22,33

3,4-Dimethoxy-phenanthren-10-carbonsäure.

Es wurden 2 g der bromierten Säure in 60 ccm n-Natronlauge und 20 ccm Alkohol gelöst und während vierstündigem Sieden allmählich 8 g verkupferter Zinkstaub [bereitet nach der Vorschrift von A. Wohl[1])] eingetragen. Nach dem Verdampfen des Alkohols ausgeäthert, ergab sich als Ätherrückstand ein bald krystallisierendes Öl (1,6 g), das bromfrei war und aus 5 Tln. 50 prozentiger Essigsäure in prismatischen Stäbchen vom Schmelzpunkt 185—186° krystallisierte. Ausbeute 50—60 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$	Gef.
C	72,31	71,99
H	5,00	5,18

C. *Synthese der 2,3-Dimethoxyphenanthren-10-carbonsäure.*

(Mitbearbeitet von O. Treidel.)

α-[2,3-Dimethoxyphenyl]-2-nitrozimtsäure.

Die Kondensation der α-Homoveratrumsäure mit o-Nitrobenzaldehyd erfolgte unter den oben für das Bromderivat angegebenen Bedingungen. Das nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids auskrystallisierende rötliche Produkt wurde zur Reinigung in Ammoniak gelöst. Auf Säurezusatz fiel aus der filtrierten Lösung die Zimtsäure als hellgelber Niederschlag aus, die aus Alkohol (1:20) in langen, citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 190° (korr.) krystallisierte. Ausbeute etwa 60 Proz. der Theorie.

1) D.R.-P. Nr. 84891.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_6$	Gef.[1]
C	62,00	61,97
H	4,55	4,80
N	4,25	4,33

α-[2,3-Dimethoxyphenyl]-2-aminozimtsäure.

Diese wurde aus der Nitrosäure durch Reduktion mittelst Eisensulfat und Ammoniak (s. o.) erhalten und krystallisierte aus Äthylalkohol (1:3) in gelben Täfelchen vom Schmelzp. 173° (korr.). Ausbeute etwa 75 Proz.

Chlorhydrat, glänzende Schuppen, Zersetzungsp. 219°.

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO_4$, HCl	Gef.
Cl	10,58	10,50

2,3-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Die Lösung von 3 g Aminosäure in 100 ccm verdünnter Natronlauge wurde nach Zusatz eines geringen Überschusses an Nitritlösung angesäuert, wobei die Färbung von gelb in rot überging, und dann in siedende verdünnte Schwefelsäure gegossen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung trat in einer Ausbeute von etwa 60 Proz. die Abscheidung des Phenanthrenderivates ein, das, wiederholt aus Alkohol (1:50) umkrystallisiert, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 254° (korr.) bildete. Die Säure ist somit verschieden von der aus der bromierten Verbindung gewonnenen.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$	Gef.
C	72,30	72,13
H	4,98	5,13

Die *Stellung* des *Carboxyls* der Säure in 10 ergibt sich ohne weiteres aus der Synthese, die *Stellung* der *Methoxyle* in 2 und 3 aus der Umwandlung der Verbindung in das bekannte *2,3-Dimethoxyphenanthren.* Diese erfolgte zu 50 Proz. unter Kohlendioxydabgabe bei der Destillation unter 100—150 mm. Das Produkt zeigte den für das 2,3-Derivat geforderten Schmelzpunkt von 131°, das gleiche war auch für das bei 127° schmelzende *Pikrat* der Fall. Die Mischproben ergaben keine Depression.

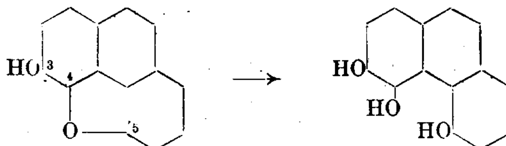
[1]) O. Treidel, Inaug.-Dissert. Berlin 1908 (A. W. Schade).

Synthese des aus Morphenol gewonnenen 3,4,5-Trimethoxyphenanthrens;

von *R. Pschorr.*

(Eingelaufen am 22. Mai 1912.)

Die Hofmannsche Spaltung des β-Methylmorphimethinjodmethylats, eines Abbauproduktes des Morphins, liefert, wie Vongerichten[1]) zeigte, neben Äthylen und Trimethylamin ein als *Morphenol* bezeichnetes Phenanthrenderivat der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$. Von den beiden Sauerstoffatomen befindet sich das eine als Phenolhydroxyl, wie aus zahlreichen Analogien hervorgeht, am Kohlenstoff 3 des Phenanthrenkerns. Der zweite Sauerstoff muß entsprechend seiner indifferenten Natur ätherartig gebunden sein. Damit steht in Einklang, daß Vongerichten[2]) das Morphenol unter hydrolytischer Aufspaltung der Sauerstoffbrücke in ein Trioxyphenanthren umwandeln konnte. Nachdem der gleiche Forscher[3]) durch die Oxydation des Morphenols zu einem Derivat des Phenanthrenchinons bewiesen hatte, daß die mittelständigen Kohlenstoffatome des Phenanthrens im Morphenol unbesetzt waren, kamen für die Haftstellen der Sauerstoffbrücke nur die Kohlenstoffe 4,5 des Phenanthrenkerns und somit für das Morphenol und das daraus entstehende Trioxyphenanthren nur die folgenden Formeln in Betracht:



Für die Beurteilung der Konstitution des Morphins ist die Kenntnis des Morphenols deshalb von besonderer Wichtigkeit, da es unter den bisher bekannten Abbau-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 358 (1900); **34**, 2722 (1901).

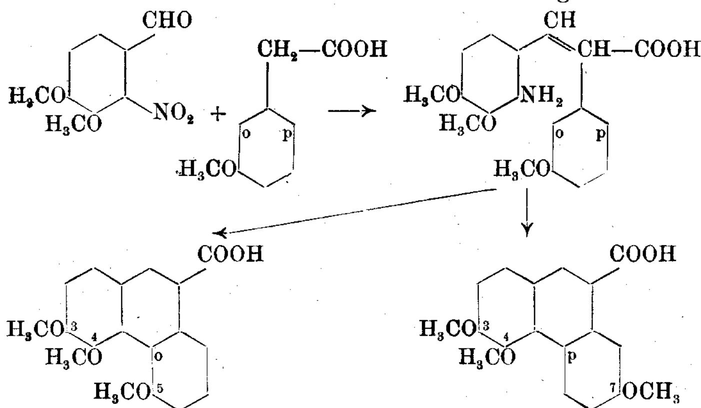
2) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1718 (1906).

3) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 352 (1900).

produkten das einzige ist, das den im Alkaloid ätherartig gebundenen Sauerstoff noch in dieser Bindung enthält.

Es schien daher erwünscht, die Konstitution des Morphenols auch durch synthetische Versuche sicher zu stellen. Dies ist in der nachfolgenden Untersuchung dadurch erreicht worden, daß es gelang, den *Trimethyläther des 3,4,5-Trioxyphenanthrens* zu synthetisieren und durch die Identität des synthetischen Produkts mit dem von Vongerichten aus Morphenol erhaltenen Trimethoxyphenanthren die Schlüsse Vongerichtens aus den analytischen Forschungen zu bestätigen.

Für die Synthese des 3,4,5-Trimethoxyphenanthrens bedurfte es einer Reihe von Vorarbeiten, da hier die Methode, die bisher zum Aufbau von Phenanthrenderivaten unter Einschluß des Konstitutionsbeweises mit Erfolg gedient hatte, nicht ohne weiteres zur Anwendung kommen konnte. Im Gegensatz zu den früher mitgeteilten Synthesen von Methoxyphenanthrenen mußte im vorliegenden Fall (neben *vic. o-Nitrovanillinmethyläther*) die *meta-Methoxyphenylessigsäure* zum Aufbau verwendet werden. Dadurch waren für den *Ringschluß* zum Phenanthrenkomplex *zwei Möglichkeiten* gegeben, je nachdem sich hieran von den beiden unbesetzten Ortho-Stellungen zum Essigsäurerest die zum Methoxyl *ortho*- oder *para*-ständige beteiligte. Im ersteren Falle mußte sich ein 5-, im letzteren ein 7-Derivat des Phenanthrens ergeben.

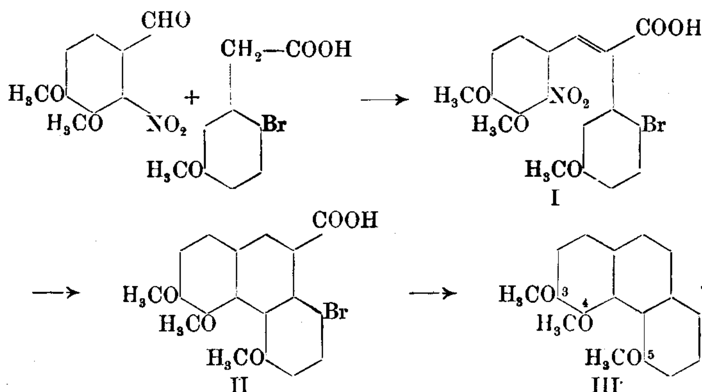


Die Durchführung dieses Versuchs (Experimenteller Teil I) ergab in der Tat, daß aus dem Zwischenprodukt der Synthese [einem Derivat der o-Aminozimtsäure] *zwei isomere Phenanthrencarbonsäuren* sich bilden.

Die dabei in überwiegender Menge entstehende Säure besitzt, wie die späteren Versuche ergaben, die Konstitution des 3,4,5-Trimethoxyderivates. Dies Resultat ist vielleicht im Hinblick auf die Frage der „*sterischen Hinderung*" bemerkenswert, da es deutlich zeigt, daß hier von einer solchen trotz der Häufung der o-Substituenten nicht die Rede sein kann. Denn unter ihrer Voraussetzung wäre das 3,4,7-Derivat als Hauptprodukt zu erwarten gewesen.

Um mit der Synthese auch hier den Konstitutionsbeweis zu erbringen, waren wir genötigt, in der m-Methoxyphenylessigsäure die eine der beiden Ortho-Stellungen zum Essigsäurerest durch einen leicht gegen Wasserstoff wieder austauschbaren Substituenten zu besetzen. Hierfür kam vor allem die Substitution durch Brom in Betracht, nachdem Vorversuche (Experimenteller Teil II) gezeigt hatten, daß das Halogen aus der 8-Bromphenanthren-9-carbonsäure sich verhältnismäßig leicht und ohne Nebenreaktionen eliminieren läßt.

Die zum Aufbau verwendete *2-Brom-5-methoxyphenylessigsäure* wurde aus dem 2-Brom-5-methoxybenzaldehyd — dessen Darstellungsweise und Konstitutionsbeweis in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilt sind — gewonnen. Die Kondensation dieser Säure mit vic. o-Nitrovanillin (Experimenteller Teil III) führte zur *α-[2-Brom-5-methoxyphenyl]-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure* (I), die bei der weiteren Verarbeitung über die Diazoniumverbindung der zugehörigen Aminosäure die *3,4,5-Trimethoxy-8-bromphenanthren-9-carbonsäure* (II) ergeben mußte. Aus dieser ließ sich durch Ersatz des Broms durch Wasserstoff und nach Abspaltung von Kohlendioxyd das *3,4,5-Trimethoxyphenanthren* (III) erhalten, das, wie bereits erwähnt, sich mit dem von Vongerichten aus Morphenol erhaltenen Abbauprodukt als *identisch* erwies.



Bei dem Versuch, aus der Trimethoxyphenanthrencarbonsäure Kohlendioxyd durch trockne Destillation abzuspalten, zeigte es sich, daß die Anhäufung der Methoxyle eine Methylierung des Carboxyls zur Folge hatte. Während ein Teil der Substanz sich im Destillationskolben unter Verkohlung zersetzte, ging der *Methylester der 3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure* über. Die erwähnte Abspaltung der Kohlensäure konnte schließlich, wenn auch mit recht geringen Ausbeuten, durch mehrtägiges Erhitzen der Lösung der Carbonsäure in Eisessig erzielt werden.

Experimenteller Teil.

I. Synthese der 3,4,5- und 3,4,7-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

(Mitbearbeitet von *F. Zeidler* und *F. Dickhäuser*.)

Die zum Aufbau nötige *m-Methoxyphenylessigsäure* konnte aus dem m-Methoxybenzaldehyd sowohl über Alkohol, Chlorid, Cyanid wie auch nach der Methode von Erlenmeyer über das Kondensationsprodukt des Aldehyds mit Hippursäure gewonnen werden.

Darstellung der m-Methoxyphenylessigsäure.

A. *m-Methoxybenzylalkohol.* Die Lösung von 25 g Methoxybenzaldehyd in 100 ccm konzentrierter alkoho-

lischer Kalilauge wurde nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen mit 1 Liter Wasser verdünnt und wiederholt ausgeäthert. Der Ätherrückstand bildete ein Öl (12 g), das bei 252° überging.

Das *m-Methoxybenzylchlorid* entstand durch Einwirkung von 12 g Phosphortrichlorid auf die Lösung von 10 g des Alkohols in Chloroform. Nach 24 stündigem Stehen wurde mit Eiswasser versetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt. Der Ätherückstand destillierte unter 13 mm bei 124°. Ausbeute 41 Proz. der Theorie.

	Ber. für C_8H_9OCl	Gef.[1])
Cl	22,63	22,35

Das durch alkoholisch-wäßrige Cyankaliumlösung aus dem Chlorid erhaltene *m-Methoxybenzylcyanid*, ein Öl von unangenehmem, charakteristischem Geruch, wurde ohne weitere Reinigung der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge unterworfen. Aus der nach Wasserzusatz vom Alkohol durch Erhitzen befreiten und ausgeätherten Lösung fiel beim Ansäuern die *m-Methoxyphenylessigsäure* in Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 67° schmolzen.

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gef.
C	65,06	65,11
H	6,02	6,20

B. Günstigere Ausbeuten ergab das *zweite Verfahren*, bei dem 84 g *m-Methoxybenzaldehyd*, 111 g *Hippursäure* und 40 g wasserfreies Natriumacetat mit 150 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt wurden. Das nach dem Zerstören des Essigsäureanhydrids abgeschiedene Öl erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Das Produkt, *Lacton* der *α-Benzoylamino-m-methoxyzimtsäure*, (148 g) ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein, aus Alkohol umkrystallisiert zeigte es den Schmelzp. 108°.

0,1945 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_3$	Gef.
N	5,02	4,95

[1]) F. Zeidler, Inaug.-Diss. Berlin (R. Zeidler, Crossen a. O.).

100 g Lacton wurden mit 900 ccm 10 prozentiger Natronlauge (etwa 5 Stunden) gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Die von einem öligen Nebenprodukt durch Ausäthern befreite Lösung wurde mit 600 ccm 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd 12 Stunden stehen gelassen, wobei die Lösung sich aufhellte und geringe Mengen eines festen Produktes abschied. Die filtrierte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bestand aus einem braunen Öl, einem Gemisch von *Benzoesäure* und der *m-Methoxyphenylessigsäure*, das zur Trennung zunächst durch vierstündiges Kochen mit 300 ccm Alkohol und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure verestert wurde. Von dem Estergemisch ging unter etwa 14 mm der Benzoesäureester bei 107°, der *m-Methoxyphenylessigsäureäthylester* bei 146—147° über. Letzterer lieferte bei der Verseifung die *Säure*, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 67° schmolz. Ausbeute etwa 60 Proz. der Theorie.

Kondensation zur α-m-Methoxyphenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure.

Es wurde das scharf getrocknete Natriumsalz der m-Methoxyphenylessigsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge vic. o-Nitrovanillinmethyläther vermischt und mit der 6—7 fachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 3 Tage auf 100° erhitzt. Nach dem Zerstören des Anhydrids durch Erhitzen mit der gleichen Menge Wasser krystallisierte die Nitrosäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol zur weiteren Verarbeitung genügend rein war. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen betrug die Ausbeute 80—90 Proz. der Theorie.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder 50 prozentiger Essigsäure bestand die Säure aus gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 171°.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_7N$	Gef.
C	60,17	60,24
H	4,73	4,82
N	3,91	3,95

α-m-Methoxyphenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure.

Die Bildung der Aminosäure erfolgte durch Reduktion der ammoniakalischen Lösung durch Zugabe von Ferrosulfatlösung bei 93°. Aus der vom Eisenschlamm abfiltrierten gut gekühlten Lösung fiel beim Ansäuern die Aminosäure als citronengelber, amorpher Niederschlag aus, der nur schwer krystallisierte und nach mehrmaligem Umfällen bei 153° schmolz.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_5N$	Gef.
N	4,26	4,44

Aus der Lösung der Aminosäure in Methylalkohol fiel auf Zusatz eines genügenden Überschusses verdünnter Schwefelsäure das *Sulfat* in Nadeln aus, die sich bei 178° zersetzten und beim Erwärmen mit Wasser dissoziierten.

	Ber. für $C_{18}H_{19}O_5N, H_2SO_4$	Gef.
N	3,70	3,72
S	4,23	4,71

Umwandlung in die Phenanthrencarbonsäure.

Die Lösung von 3,6 g Aminosäure in 18 ccm Methylalkohol und 9 ccm 5 n-Schwefelsäure wurde allmählich unter Kühlen mit 15 ccm n-Natriumnitritlösung versetzt, wobei eine rasch verschwindende gelbe Fällung und Rotfärbung der Lösung eintrat. Nach Zusatz von 60 ccm Schwefelsäure und 180 ccm Wasser erhitzten wir die klare Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, wobei die Phenanthrencarbonsäure sich krystallinisch abschied. Das auch nach mehrfachem Umkrystallisieren unscharf zwischen 180 und 192° schmelzende Produkt erwies sich als ein Gemisch, dessen Zerlegung auch nach der Veresterung nicht gelang. Immerhin lieferte die Verseifung des Estergemisches ein Produkt, das zwar annähernd gleiche Löslichkeit der beiden Komponenten zeigte, jedoch infolge der verschiedenen Krystallform eine Trennung ermöglichte. Die eine Säure krystallisierte in langen Nadeln, die andere in Prismen, die beim Aufschlämmen rasch zu Boden sanken. Durch Dekan-

tieren und Auslesen gelang es, beide Verbindungen zu trennen und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein zu erhalten.

Die in Prismen krystallisierende Säure, die in überwiegender Menge entstanden war, schmolz bei 234 bis 235° und erwies sich identisch mit der Seite 53 beschriebenen

3,4,5'-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Der isomeren, bei 214° schmelzenden, in Nadeln krystallisierenden, muß nach der Synthese die Konstitution der *3,4,7-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure* zugeschrieben werden.

II. Synthese der 8-Bromphenanthren-9-carbonsäure und deren Umwandlung in Phenanthren-9-carbonsäure.

(Mitbearbeitet von *O. Treidel*.)

α-[o-Bromphenyl]-o-nitrozimtsäure.

Zur Gewinnung dieser als Stammsubstanz der Synthese dienenden Säure wurden 23 g des Natriumsalzes der von Jackson[1]) beschriebenen o-Bromphenylessigsäure mit 23 g o-Nitrobenzaldehyd gemischt und mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 2 Tage bei 100° erhitzt. Das nach Zerstören des Anhydrids mit Wasser gefällte Öl suspendierten wir in verdünnter Natronlauge, entfernten den ungelöst bleibenden Anteil durch Ausäthern und versetzten die alkalische Lösung mit Salzsäure. Die ölige Fällung, in Äther gesammelt, bildete nach dem Verdampfen des Äthers ein dickflüssiges Öl, das nach dem Aufnehmen mit 50 proz. Essigsäure allmählich krystallisierte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure wurde die Säure in farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 163° (korr.) erhalten. Ausbeute etwa 65 Proz. der Theorie.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 931 (1876). Ann. chem. Journ. 2, 316. (1880/1).

	Ber. für $C_{15}H_{10}NO_4Br$	Gef.[1])
C	52,29	51,99
H	2,87	3,17
N	4,00	3,80
Br	22,99	23,40

α-[o-Bromphenyl]-o-aminozimtsäure.

Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure mit Ferrosulfatlösung erfolgte die Reduktion zur Aminosäure, die sich aus der filtrierten, gekühlten Lösung nach Zusatz eines geringen Überschusses an Säure in hellgelben Flocken abschied und nach kurzem Reiben in eine farblose körnige Masse überging. Sie krystallisierte aus Alkohol (1:35) in glänzenden, gelblichen Stäbchen, die bei 200° sinterten und bei 205° schmolzen.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2NBr$	Gef.
C	56,60	56,60
H	3,77	4,11
N	4,40	4,25
Br	25,15	25,23

8-Bromphenanthren-9-carbonsäure.

Die Lösung von 5 g der vorbeschriebenen Aminosäure in 150 ccm Alkohol und 10 ccm 5 n-Salzsäure mit einem geringen Überschuß an Amylnitrit versetzt (Rotfärbung), wurde nach halbstündigem Stehen mit 500 ccm Wasser vermischt (Abscheidung gelblicher Suspension) und mit Kupferpulver versetzt, was unter stürmischer Gasentwicklung die Abscheidung des Phenanthrenderivates zur Folge hatte. Dem nach beendeter Zersetzung (Klärung und Grünfärbung der Lösung) zugleich mit dem Kupfer abfiltrierten Niederschlag wurde die Säure durch verdünnte Natronlauge entzogen. Der durch Säurezusatz gefällte voluminöse Niederschlag krystallisierte aus Alkohol (1:18) in Prismen vom Schmelzp. 295° (korr.). Ausbeute 50—60 Proz. der Theorie.

---

[1]) O. Treidel, Inaug.-Diss. Berlin 1908 (A. W. Schade).

	Ber. für $C_{15}H_9O_2Br$	Gef.
C	59,80	59,56
H	2,99	3,43
Br	26,57	26,64

Der *Äthylester* krystallisierte aus 11 Tln. Methylalkohol in zugespitzten Säulen vom Schmelzp. 93°.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_2Br$	Gef.
C	62,00	61,66
H	3,95	3,85

Phenanthren-9-carbonsäure.

Die Bromverbindung, in alkoholischer Natronlauge gelöst, wurde nach Zusatz von Zinkstaub mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das auch nach mehrfacher Wiederholung der Operation nicht halogenfrei zu erhaltende Produkt nahmen wir mit verdünntem Ammoniak auf und versetzten die Lösung nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks mit Chlorcalciumlösung, wobei sich das Calciumsalz der bromhaltigen Säure abschied. Aus der Lösung konnte nach wiederholter Reinigung über das Calciumsalz die *Phenanthren-9-carbonsäure* in reinem Zustand gewonnen werden, die aus Alkohol (1:80) in Nadeln krystallisierte. Sie schmolz bei 252° (korr.) und zeigte mit einer, früher auf anderem beschriebenem Wege gewonnenen Probe[1]) gemischt, den gleichen Schmelzpunkt.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$	Gef.
C	81,08	80,46
H	4,50	4,66

III. Synthese des 3,4,5-Trimethoxyphenanthrens.

3-Methoxy-6-bromphenylessigsäure.

Mitbearbeitet von *W. Koch.*

Diese Säure wurde aus 3-Methoxy-6-brombenzaldehyd über dessen Kondensationsprodukt mit Hippursäure hergestellt.

Die Lösung von 22 g Aldehyd, 18 g Hippursäure und 9 g wasserfreiem Natriumacetat in 56 ccm Essig-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 499 (1896).

säureanhydrid wurde auf dem Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt, schließlich aufgekocht, in $2^1/_2$ Liter Wasser gegossen und nach Zerstörung des Anhydrids von dem beim Abkühlen sich ausscheidenden gelben Niederschlag abfiltriert. Diesen kochten wir nochmals mit Alkohol auf, bis er körnig wurde, und krystallisierten ihn aus Benzol oder Alkohol (1 : 250) um. Die in gelben Nadeln erhaltene, bei 175° schmelzende Substanz stellte das *Lacton* der *α-Benzoylamino-3-methoxy-6-bromzimtsäure* dar.

	Ber. für $C_{17}H_{12}NO_3Br$	Gef.[1])
C	56,98	56,85
H	3,35	3,48
N	3,91	3,94
Br	22,35	22,39

Beim Erwärmen mit verdünnten Laugen ging das Lacton in Lösung. Auf Säurezusatz fiel die zugehörige *Säure* aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 223° sich zersetzte.

	Ber. für $C_{17}H_{14}NO_4Br$	Gef.
N	3,72	3,58

Wurde dagegen das Lacton (10 g) mit 90 ccm 10 prozentiger Natronlauge zum Sieden erhitzt, so trat lebhafte Ammoniakentwicklung ein, die nach etwa $^3/_4$ Stunden beendet war. Dabei trat gleichzeitig im Kühler ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges *Öl* auf, das mit Äther aufgenommen wurde (weitere Verarbeitung s. u.). Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung schied sich neben *Benzoesäure* die *3-Methoxy-6-bromphenylbrenztraubensäure* in Flocken ab. Die Trennung des Gemisches (9,9 g), die für die weitere Verarbeitung auf das Phenylessigsäurederivat nicht nötig war, gelang durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser. Die substituierte Phenylbrenztraubensäure krystallisierte aus Wasser in flachen, bei 159—160° schmelzenden Säulen.

	Ber. für $C_{10}H_9O_4Br$	Gef.
Br	29,30	29,40

[1]) W. Koch, Inaug.-Diss. Berlin 1912 (C. B. Ott, Zwönitz).

Das oben erwähnte *ölige Nebenprodukt* ging nach dem Verdampfen des Äthers bei 108,5° unter 12 mm Druck als farbloses und fast geruchloses, stark opalisierendes Öl (etwa 1 g) über, das sich an der Luft leicht braun färbte und der Analyse nach aus *3-Methoxy-6-bromtoluol* bestand.

	Ber. für C_8H_9OBr	Gef.
C	47,76	47,83
H	4,47	4,67
Br	39,80	40,22

Die vom öligen Nebenprodukt befreite alkalische Lösung wurde mit der 6—7 fachen Menge 1,5 prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und dann nach dem Abfiltrieren von Verunreinigungen angesäuert. Da eine Trennung des aus Benzoesäure und der Phenylessigsäure bestehenden Gemisches durch Krystallisation nicht gelang, wurde das Rohprodukt durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure verestert und das Estergemisch fraktioniert. Von den beiden unter 13 mm Druck erhaltenen Fraktionen 100—120° und 172—175° unterwarfen wir die zweite einer nochmaligen Destillation, wobei unter dem gleichen Druck bei 174° ein farbloses Öl überging. Dieses lieferte, mit 10 Tln. Kalilauge (spez. Gew. 1,32) bis zur Lösung gekocht, nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung die *3-Methoxy-6-bromphenylessigsäure*, die nach dem Umkrystallisieren aus etwa 60 Tln. Wasser kleine, flache Säulen ergab, die bei 115° schmolzen. Die Ausbeute betrug, auf den angewandten Aldehyd berechnet, etwa 56 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_9H_9O_3Br$	Gef.
C	44,08	43,99
H	3,68	3,74
Br	32,65	32,42

α-[3-Methoxy-6-bromphenyl]-2-nitro-3,4-dimethoxyzimtsäure.

23 g bei 120° getrocknetes Natriumsalz der Methoxybromphenylessigsäure und 21 g vic. o-Nitrovanillinmethyl-

äther wurden innig gemischt und unter mehrmaligem Durchschütteln mit 300 ccm Essigsäureanhydrid mehrere Tage im Dampfbad erhitzt. Nach Zerstören des Anhydrids fiel auf Zusatz eines Überschusses an Ammoniak das *Ammoniaksalz* der Nitrosäure als allmählich körnig werdender Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die wäßrige Lösung dieses Niederschlages lieferte beim Ansäuern die Nitrosäure als amorphe Masse, die aus Methylalkohol in länglichen, bei 209—211⁰ schmelzenden Blättchen krystallisierte.

	Ber. für $C_{18}H_{16}NO_7Br$	Gef.
C	49,31	49,88
H	3,65	3,88
N	3,20	3,11
Br	18,27	18,18

Das *Ammoniaksalz* wurde beim Durchschütteln der ätherischen Lösung der Säure mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak in farblosen, flachen Nädelchen erhalten.

	Ber. für $C_{18}H_{16}NO_7Br, NH_3$	Gef.
N	6,15	6,02

α-[3-Methoxy-6-bromphenyl]-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure.

Die Reduktion der Nitrosäure erfolgte in ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Ferrosulfatlösung. Aus der vom Eisenschlamm abfiltrierten gut gekühlten Lösung fiel nach Zugabe eines *geringen* Überschusses an Salzsäure die Aminosäure in gelben Flocken aus, die aus verdünntem Methylalkohol in gelben, bei 200⁰ schmelzenden Blättchen krystallisierten.

	Ber. für $C_{18}H_{18}NO_5Br$	Gef.
C	52,94	52,83
H	4,41	4,44
N	3,43	3,52
Br	19,61	19,68

3,4,5-Trimethoxy-8-bromphenanthren-9-carbonsäure.

Die gut gekühlte Lösung von 1,2 g Aminosäure in 6 ccm n-Natronlauge und 75 ccm Wasser wurde nach Zugabe von 4 ccm 2n-Natriumnitritlösung mit 25 ccm

n-Schwefelsäure versetzt (Abscheidung gelbroter Flocken) und nach Zusatz von 200 ccm Wasser 15 Stunden lebhaft geschüttelt. Die von geringer Menge eines braunen Niederschlages abfiltrierte Lösung überschichteten wir mit Äther, fügten Kupferpulver hinzu und schüttelten bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Beim Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten und mit Tierkohle durchgeschüttelten ätherischen Lösung krystallisierte die Säure aus, die, mehrmals aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, in flachen Prismen vom Schmelzp. 220° erhalten wurde. Ausbeute etwa 25 Proz. der Theorie.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_5Br$	Gef.
C	55,24	55,67
H	3,84	3,90
Br	20,46	20,32

3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure.

Die Lösung von 1 g bromhaltiger Säure in 30 ccm *n*-Natronlauge und 10 ccm Alkohol wurde mit 4 g verkupfertem Zink[1]) versetzt, 48 Stunden gekocht, der Alkohol verjagt und dann vom Zinkschlamm abfiltriert. Letzteren kochten wir nochmals mit verdünnter Natronlauge aus, vereinigten diese mit dem Filtrat und nahmen die durch Säurezusatz ausgefällte Carbonsäure mit Äther auf. Beim Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten, mit Tierkohle durchgeschüttelten, ätherischen Lösung schied sich die bromfreie Säure krystallinisch ab (0,6 g). Aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisierte sie in Prismen vom Schmelzp. 234°.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$	Gef.
C	69,23	69,16
H	5,13	5,29

3,4,5-Trimethoxyphenanthren.

Nach 40 stündigem Erhitzen der Carbonsäure mit 20 Tln. Eisessig auf 210—220° wurde die Lösung mit

[1]) Bereitet nach der Vorschrift von A. Wohl (D. R.-P. 84891).

Äther versetzt, von verkohlten Anteilen abfiltriert und wiederholt mit Wasser und schließlich mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt. (Aus der ammoniakalischen Lösung ließ sich der unverändert gebliebene Teil der Carbonsäure wieder zurückgewinnen.) Der nicht krystallisierende Rückstand der ätherischen Lösung lieferte ein *Pikrat*, das aus etwa 20 Tln. Alkohol in braunroten Nadeln mit violettem Schimmer krystallisierte und bei 167° schmolz. Mit einer mir freundlichst von Hrn. Vongerichten überlassenen Probe des aus Morphenol erhaltenen Trimethoxyphenanthrenpikrats gemischt, zeigte das Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung.

	Ber. für $C_{23}H_{19}N_3O_{10}$	Gef.
N	8,45	8,47

Das nach Zerlegung des Pikrates mit verdünntem Ammoniak erhaltene *3,4,5-Trimethoxyphenanthren* bildete zunächst ein Öl, das nach dem Impfen mit dem Präparat Vongerichtens sofort krystallisierte. Da diese Befunde die Identität beider Präparate genügend erkennen ließen und die erneute Darstellung genügender Mengen reinen Trimethoxyphenanthrens einen erheblichen Aufwand an Material und Zeit erfordert hätte, wurde von einem direkten Vergleich der beiden Trimethoxyphenanthrenpräparate abgesehen.

Bei dem Versuch, durch *Erhitzen* der 3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure Kohlendioxyd abzuspalten, ging unter 15 mm Druck bei etwa 280° des Heizbades ein Öl über, das in Chloroform gelöst wurde. Nach dem Verdünnen mit Äther schüttelten wir zur Entfernung unverändeter Carbonsäure mit Ammoniak durch und verdampften die mit Natriumsulfat getrocknete, mit Tierkohle gereinigte Äther-Chloroformlösung. Der nicht krystallisierende Ätherrückstand ergab ein *Pikrat*, das aus Alkohol in ziegelroten, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 102° krystallisierte.

	Ber. für $C_{25}H_{21}N_3O_{12}$	Gef.
N	7,56	7,64

Die Analyse zeigt, daß das Pikrat des *3,4,5-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäuremethylesters* vorlag. Die Methylierung des Carboxyls bei der Destillation von Polymethoxyphenanthrencarbonsäuren unter Zersetzung eines Teiles der Substanz ist bereits wiederholt in analogen Fällen beobachtet worden.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

Über Arylschwefelchloride;

von Th. Zincke.

(Eingelaufen am 23. Mai 1912.)

Als *Arylschwefelchloride* bezeichne ich Verbindungen von der allgemeinen Formel: Ar—S—Cl, worin Ar ein aromatisches Radikal: C_6H_5, $C_{10}H_7$, C_6H_4Cl, $C_6H_4NO_2$ usw. bezeichnet.

Derartige Chloride bilden sich bei der Einwirkung von Chlor auf *aromatische Mercaptane*, bzw. auf deren *Disulfide*, sie entstehen auch beim Chlorieren von *Benzylarylsulfiden* und sind auf diese Weise zuerst erhalten worden; die Benzylgruppe spaltet sich dabei als Benzalchlorid ab.[1]) Verlaufen diese Reaktionen in der aliphatischen Reihe in gleicher Weise und wird das Alkyl nicht von Chlor angegriffen, so werden sich auch verschiedene Alkylschwefelchloride darstellen lassen.[2])

Die *Arylschwefelchloride* können als Chloride oder als salzsaure Salze von Verbindungen Ar—S—OH angesehen

---

[1]) Vorläufige Mitteilung Ber. d. d. chem Ges. **44**, 769 (1911).

[2]) Ein gechlortes Derivat der Methylverbindung CH_3—SCl liegt bereits mit dem von Rathke entdeckten *Perchlormethylmercaptan* vor [diese Annalen **167**, 195 (1873)].

werden, welche sich ihrerseits von dem hypothetischen anorganischen Hydroxyd H—S—OH ableiten lassen. Die Darstellung eines Arylschwefelhydroxyds ist noch nicht gelungen, wohl aber die des zugehörigen *Anhydrids* Ar—S—O—S—Ar, auch sind Ester von der allgemeinen Formel: Ar—S—OAlk erhalten worden.[1])

Diese Ester sind isomer mit den *Sulfoxyden*, welche als Derivate einer vorläufig noch unbekannten Verbindung $H_2\overset{IV}{S}O$ aufgefaßt werden können. In gleichem Sinne sind die *Sulfinsäuren* und ihre normalen Ester, die *Sulfone*, Abkömmlinge einer Verbindung $H_2\overset{VI}{S}O_2$, während die mit den Sulfonen isomeren Ester auf die Verbindung $[H.\overset{IV}{S}O.OH]$ zurückgeführt werden können.

Von folgenden, zum Teil noch unbekannten anorganischen Monoschwefelverbindungen liegen also jetzt organische Derivate vor: H_2S, $H\overset{II}{S}.OH$, $H_2\overset{IV}{S}O$, $H\overset{IV}{S}O.OH$, $H_2\overset{VI}{S}O_2$, $H\overset{VI}{S}O_2.OH$, $HO.\overset{IV}{S}O.OH$, $HO.\overset{VI}{S}O_2.OH$. Es fehlen in dieser Reihe nur noch Verbindungen vom Typus $HO.\overset{II}{S}.OH$, deren Darstellung aus Schwefeldichlorid als möglich erscheint.[2])

[1]) Das Auftreten von Hydroxyden Ar—S.OH als Zwischenprodukte bei verschiedenen Reaktionen ist schon wiederholt angenommen worden, so z. B. von Hinsberg bei Umsetzungen der *Benzolsulfinsäure* [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 109 (1903)], von Fromm bei der Einwirkung von Alkali auf *p-Dinitrodiphenyldisulfid* [ebenda **41**, 2269 (1908)] und namentlich von Smiles gelegentlich der Überführung von *Disulfiden* in *Thianthrene* und in *unsymmetrische Monosulfide* [Journ. of chem. Soc. **99**, 640 (1911) und **100**, 570 (1912)]. Dargestellt sind aber noch keine Derivate derartiger Hydroxyde.

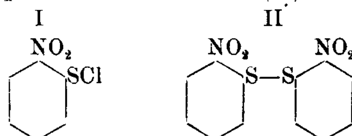
[2]) Vgl. auch Fromm und J. de Seixas Palma, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3317 (1906).

[Erste Mitteilung.]

Über o-Nitrophenylschwefelchlorid und Umwandlungsprodukte;

von *Th. Zincke* und *Fr. Farr.*

Das o-Nitrophenylschwefelchlorid (I) läßt sich leicht aus dem entsprechenden Disulfid (II) darstellen, es ist



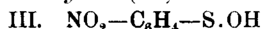
ein beständiger, nach vielen Richtungen hin reaktionsfähiger Körper. Einerseits gleicht es in seinem Verhalten den Säurechloriden, andererseits reagiert es mit *Phenolen* und verschiedenen *aromatischen Aminen* in ähnlicher Weise wie ein Diazoniumchlorid; es tritt Salzsäure aus und der Schwefel bindet sich an Kohlenstoff. Die entstehenden Verbindungen sind gut charakterisierte und beständige *Sulfide*, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, während die Verbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, bei der Einwirkung von Salzsäure das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* zurückbilden.

Beim Behandeln mit *Wasser* geht das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* in ein *Oxyd* über; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$2\,NO_2{-}C_6H_4{-}SCl + H_2O \;=\; (NO_2{-}C_6H_4{-}S)_2O + 2\,HCl;$$

wahrscheinlich entsteht zunächst das *Hydroxyd* (III), welches dann mit einem zweiten Mol. Chlorid unter Bildung des *Oxydes* (IV) in Reaktion tritt.



III. $NO_2{-}C_6H_4{-}S.OH$

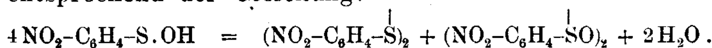


IV. $NO_2{-}C_6H_4{-}S{-}O{-}S{-}C_6H_4{-}NO_2$.

Der Vorgang ist umkehrbar, durch konz. Salzsäure kann das *Oxyd* wieder in das Chlorid (I) zurückverwandelt werden.

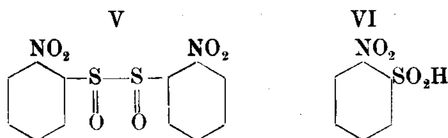
Alkali löst das *Oxyd* mit blauer Farbe, die entstehende Verbindung — wahrscheinlich ein *Alkalisalz* des *Hydroxyds* (III) — ist aber in wäßriger Lösung sehr unbeständig, es tritt rasch Entfärbung der Lösung ein; beständiger ist das Salz bei Gegenwart von Alkohol (vgl. den experimentellen Teil).

Die Zersetzung des *Hydroxyds* verläuft unter gleichzeitiger Bildung von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (V), entsprechend der Gleichung:

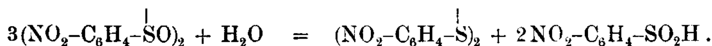


$$4\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S.OH = (NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S)_2 + (NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO)_2 + 2\,H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Alkali auf das *Nitrophenylschwefelchlorid* (I) bildet sich unter vorübergehender Blaufärbung ein Gemisch von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (V), wobei als erstes Produkt wahrscheinlich wieder das *Hydroxyd* (III) entsteht.

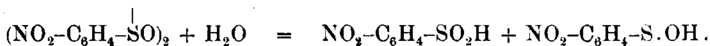


Bei Überschuß von Alkali geht die Reaktion aber weiter; nebeneinander entstehen *Disulfid* (II) und *o-Nitrophenylsulfinsäure* (VI). Der Vorgang kann auch hier als ein Oxydations- und Reduktionsprozeß aufgefaßt werden gemäß der Gleichung:



$$3(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO)_2 + H_2O = (NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S)_2 + 2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2H.$$

Wahrscheinlicher ist es aber, daß eine hydrolytische Spaltung des *Disulfoxyds* stattfindet[1]), bei welcher neben der *Sulfinsäure* (VI) das Hydroxyd sich bildet:



$$(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO)_2 + H_2O = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2H + NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S.OH.$$

Das *Hydroxyd* setzt sich dann in *Disulfid* und *Disulfoxyd* um und letzteres reagiert von neuem mit dem Alkali.

Methyl- und Äthylalkohol wirken ebenfalls auf das Chlorid (I); geht die Einwirkung in der Kälte vor sich,

---

[1]) Vgl. Otto u. Rossing, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1235 (1886).

so entsteht ein Gemisch von *Disulfid* und *Disulfoxyd*; als Zwischenprodukt wird das *Hydroxyd* (III) anzunehmen sein. Läßt man die Einwirkung aber in der Hitze vor sich gehen, so bildet sich neben dem *Disulfid* die *Sulfinsäure* (VI). Das Disulfoxyd kann hierbei als Zwischenprodukt nicht entstehen, da es beim Kochen mit Methylalkohol unverändert bleibt; es wird sich um Oxydation und Reduktion des zunächst sich bildenden *Hydroxyds* handeln; der Vorgang kann durch die Gleichung:

$$3\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S.OH \;=\; (NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S)_2 + NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2H + H_2O$$

ausgedrückt werden.

In ganz anderer, sehr komplizierter Weise verläuft die Reaktion, wenn das *Chlorid* (I) mit *verdünntem Methylalkohol* gekocht wird. Neben *Disulfid* und *Sulfinsäure* und vielleicht auch etwas *Disulfoxyd* und *Nitrobenzolsulfosäure* entsteht in leidlicher Ausbeute die schon lange bekannte *o-Amidobenzolsulfosäure.*[1])

Die empirische Gleichung für diese eigenartige Umwandlung ist eine recht einfache:

$$NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SCl + H_2O + 2\,H \;=\; NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2OH + HCl;$$

ihr Verlauf kann in folgender Weise gedeutet werden. Als erstes Produkt entsteht fraglos das *Hydroxyd* (III), dessen S.OH-Gruppe durch den Sauerstoff der Nitrogruppe in die SO_2OH-Gruppe übergeht, während gleichzeitig ein zweites Mol. des Hydroxyds mit Hilfe von Wasser die zur weiteren Reduktion erforderlichen Wasserstoffatome liefert und dabei selbst in die *Sulfinsäure* übergeht.

Die den Vorgang ausdrückende Gleichung würde dann lauten:

$$2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S.OH + H_2O \;=\; NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2OH + NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2H.$$

Die *Amidosulfosäure* und die *Sulfinsäure* sind in der Tat die Hauptprodukte der Reaktion; das *Disulfid* wird seine Entstehung einer Nebenreaktion verdanken und die kleine Menge Nitrosulfonsäure ist durch weitere

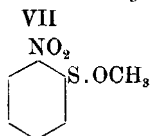
[1]) Limpricht und Berndsen, diese Annalen **177**, 98 (1875).

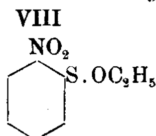
Oxydation der Sulfosäure entstanden (vgl. im übrigen den experimentellen Teil).

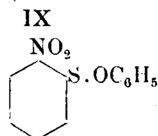
Das *Disulfoxyd* (V) entsteht auch an Stelle des *Sulfons:* $NO_2—C_6H_4—SO_2—S—C_6H_4—NO_2$ bei der Einwirkung des Chlorids auf das *Silbersalz* der *Sulfinsäure* (VI). Das *Monosulfon* scheint demnach nicht beständig zu sein; es geht in das isomere *Disulfoxyd* über. Ähnliche Beobachtungen sind auch schon in anderen Reihen gemacht worden.

Das *Disulfoxyd* (V) zeigt das charakteristische Verhalten der *Sulfoxyde*, durch Bromwasserstoff kann es in das *Disulfid* (II) übergeführt werden; es entsteht zunächst ein *Perbromid*, welches aber leicht Brom abgibt und *Disulfid* liefert, während es andererseits durch Wasser wieder in *Disulfoxyd* (V) zurückverwandelt werden kann.

Leicht darstellbar sind mit Hilfe der Alkylate die *Ester* des *o-Nitrophenylschwefelhydroxyds*; untersucht haben wir den *Methyl-*, *Äthyl-* und *Phenylester* (VII bis IX).

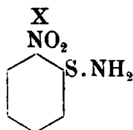


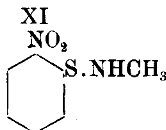


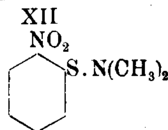


Im Gegensatz zu den *Sulfoxyden*, mit welchen sie isomer sind, werden sie durch Alkali zersetzt und lassen sich durch konz. Salzsäure wieder in *Chlorid* überführen. Der *Methylester* (VII) wird von Wasserstoffsuperoxyd zu *Sulfinsäure* (VI) oxydiert, es findet also Anlagerung von 2OH und Abspaltung vom Methylalkohol statt, während wir Austritt von Wasser und Bildung des mit dem *Sulfon* isomeren Esters $NO_2—C_6H_4—SO.OCH_3$ erwarteten.

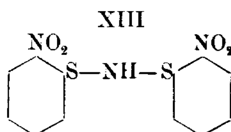
Gegen *Ammoniak*, *Methyl-* und *Dimethylamin* verhält sich das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* wie ein Säurechlorid, es entstehen die folgenden Verbindungen:

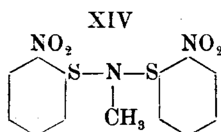




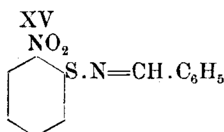


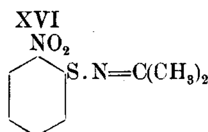
Das *Amin* (X) und das *Methylamin* (XI) spalten leicht Ammoniak bzw. Methylamin ab und gehen in die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen XIII und XIV über.





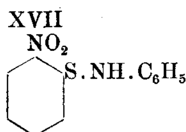
Die *Aminoverbindung* (X) reagiert mit *Aldehyden* und mit *Ketonen* in derselben Weise wie ein primäres Amin, verhält sich hier also nicht wie ein Säureamid. Dargestellt haben wir die Verbindungen:

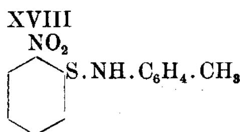


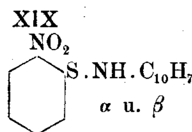


Konz. Salzsäure spaltet die Aminoverbindung unter Rückbildung des Chlorids, verdünnte Salzsäure führt Bildung des Imins (XIII) herbei; eine Diazoverbindung ließ sich nicht darstellen.

Von den *aromatischen Aminen* verhalten sich *Anilin* und *Toluidin* gegen das Schwefelchlorid genau wie Methylamin; es entstehen die Verbindungen XVII und XVIII, welche durch konz. Salzsäure wieder in das Chlorid zurückverwandelt werden können.

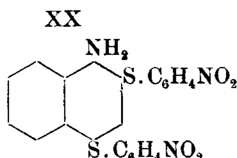




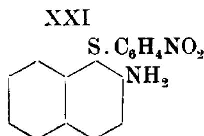


α- und β *Naphthylamin* reagieren dagegen, je nach den Bedingungen, verschieden. In ätherischer Lösung entstehen die dem Anilid entsprechenden Verbindungen (XIX), während, wenn die Einwirkung in Eisessiglösung stattfindet, beim *α-Naphthylamin* zwei Reste: $S.C_6H_4.NO_2$ in den Kern eintreten, beim *β-Naphthylamin* einer; es entstehen die Verbindungen XX und XXI.

XX



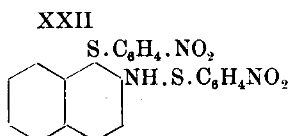
XXI



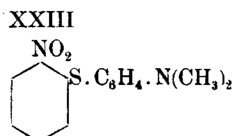
Hier gleicht das organische Schwefelchlorid in seinem Verhalten völlig dem Diazoniumchlorid.

In beiden Verbindungen läßt sich die vorhandene Aminogruppe acetylieren und diazotieren; bei der *β-Verbindung* (XXI) gelingt auch die Einführung einer weiteren Gruppe: $S.C_6H_4NO_2$, man erhält Verbindung XXII.

XXII



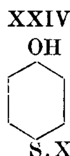
XXIII



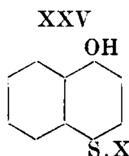
Mit tertiären aromatischen Aminen reagiert das organische Schwefelchlorid unter Bildung von *gemischten Sulfiden*, aus *Dimethylanilin* entsteht das der Formel XXIII entsprechende Sulfid.

Auch mit *Phenolen* tritt das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* unter Abspaltung von Salzsäure in Reaktion, die OH-Gruppe bleibt aber intakt, das Chlorid greift direkt in den aromatischen Kern ein, es entstehen *Oxysulfide.* Untersucht sind die aus *Phenol*, aus *α-* und *β-Naphthol* und aus *Resorcin* sich bildenden Verbindungen XXIV bis XXVII: $X = C_6H_4.NO_2$).

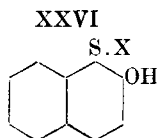
XXIV



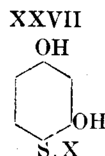
XXV



XXVI



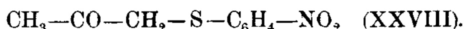
XXVII



Diese *Oxysulfide* zeigen ausgesprochenen Phenolcharakter, sie geben gut charakterisierte Alkalisalze, sowie *Acetylverbindungen*; das *α-Naphtholderivat* (XXV) kuppelt mit Diazoniumsalzen.

Leicht reagiert das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* auch

mit Ketonen unter Abspaltung von Salzsäure, wir haben aber vorläufig nur die *Acetonylverbindung*:



$$CH_3—CO—CH_2—S—C_6H_4—NO_2 \quad (XXVIII).$$

näher untersucht: mit Zinnchlorür läßt sie sich leicht reduzieren, wahrscheinlich unter Ringschließung und Bildung einer viergliedrigen Seitenkette.

Mit Hilfe von Cyankalium kann das Schwefelchlorid in ein *Rhodanid*: $NO_2.C_6H_4—SCN$ übergeführt werden. Die entstehende Verbindung ist identisch mit der von Müller[1]) aus o-Nitranilin dargestellten.

Von Salpetersäure wird das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* leicht oxydiert; es entsteht das *Sulfochlorid* und die *Sulfosäure*, welche auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann.

Experimenteller Teil.

o-Nitrophenylschwefelchlorid,



$$NO_2—C_6H_4—S.Cl.$$

Man verteilt o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid[2]) in der 5–6 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, leitet unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bis zur Sättigung Chlor ein und läßt unter häufigem Umschütteln 3—4 Stunden stehen.

Ein Teil des Disulfids geht mit goldgelber Farbe in Lösung und lange Nadeln des Chlorids scheiden sich aus; man rührt das Abgeschiedene gut durch, leitet wieder Chlor ein und läßt 10—12 Stunden stehen. Die

---

[1]) Zentralbl. **1906** [2] 1588

[2]) Das Disulfid wurde nach der Methode von Wohlfart [Journ. prakt. Chem. **66**, 251 (1902)] dargestellt. Angewendet wurde ein 94 prozentiger Alkohol, der aber das Natriumsulfid bzw. das durch den Zusatz von Schwefel entstehende Natriumdisulfid nicht völlig löst, ein Teil bleibt als ölige Schicht am Boden des Gefäßes liegen. Durch starkes Schütteln läßt sich aber eine genügende Verteilung erreichen. Die Ausbeute betrug 70 Proz. der berechneten. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 195—197°; es kann ohne weitere Reinigung benutzt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 198—199°.

Umwandlung ist dann meistens eine vollständige, andernfalls wird nochmals kurze Zeit Chlor eingeleitet. Sobald alles Disulfid verschwunden ist, saugt man das ausgeschiedene Chlorid ab, läßt die Lösung abdunsten und krystallisiert den Rückstand nach dem Trocknen aus Benzin um. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. und mehr der berechneten.[1])

Das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* bildet lange goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 75°; höher erhitzt, verpufft es heftig. In Benzol, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Benzin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Methyl- und Äthylalkohol; sie erfolgt hier auch schon beim Stehen der alkoholischen Lösungen in der Kälte, die Hauptprodukte der Zersetzung sind *Disulfid* und *Disulfoxyd*.

0,1762 g gaben 0,1258 AgCl und 0,2069 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_4NO_2SCl$	Gef.
Cl	18,71	18,60
S	16,92	17,00

Das *Chlorid* ist sehr reaktionsfähig, sein Chloratom kann leicht gegen verschiedene Reste oder Atomgruppen ausgetauscht werden; es reagiert mit Wasser, mit Alkylaten, mit Ammoniak und mit Aminen, mit Phenolen und mit Ketonen in verschiedener Weise. Alle diese Reaktionen sind in der Einleitung besprochen worden; die entstehenden Verbindungen beschreiben wir in den folgenden Blättern.

Einwirkung von Salpetersäure. Überführung in o-Nitrobenzolsulfochlorid und o-Nitrobenzolsulfosäure. Man löst 2 g o-Nitrophenylschwefelchlorid in 10 ccm heißem Eisessig und setzt 2 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zu; es tritt sofort Reaktion ein, welche durch kurzes Erhitzen

[1]) Beim Chlorieren in Eisessiglösung verhält sich das o,o′-Dinitrophenyldisulfid wie andere Disulfide; es geht in o-Nitrobenzolsulfochlorid über.

zu Ende geführt wird. Man läßt erkalten und setzt Wasser zu, das Sulfochlorid scheidet sich ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin erhält man es in glänzenden bei 69° schmelzenden Nadeln, in allen Eigenschaften mit dem auf bekanntem Wege dargestellten Chlorid übereinstimmend.[1])

Die gleichzeitig entstandene *Sulfosäure* hinterbleibt beim Eindampfen der sauren Mutterlauge als harte, schwach gelbliche Krystallmasse vom Schmelzp. 83°; sie enthält, so dargestellt, 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser, sowie auch in Salzsäure sehr leicht löslich.

Einwirkung von Methyl- bzw. Äthylalkohol. Je nach den Bedingungen führt die Einwirkung der Alkohole zu *Disulfid* und *Disulfoxyd* oder zu *Disulfid* und *Sulfinsäure* oder auch zur *o-Amidosulfosäure.* Die betreffenden Vorgänge sind in der Einleitung besprochen worden, hier nur das Experimentelle.

Löst man das Chlorid in der Kälte in 10 Tln. Methyl- oder Äthylalkohol und läßt die klare Lösung stehen, so beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung eines Gemisches von *Disulfid* und *Disulfoxyd*, welche sich bei längerem Stehen beträchtlich vermehrt; die Reaktion geht nahezu zu Ende, als Nebenprodukt entsteht *Sulfinsäure.*

Wird das Chlorid mit Methylalkohol gekocht (1 Tl. u. 5 Tle.), so löst es sich nur zum Teil, der Rest schmilzt, bald aber beginnt Abscheidung krystallinischer Flocken und das Chlorid geht in Lösung. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, man filtriert heiß von dem Ausgeschiedenen ab und läßt erkalten. Das Ausgeschiedene (aus 2 g Chlorid 0,9 g) ist fast reines *Disulfid*; die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus *Sulfinsäure*, welche durch Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure leicht gereinigt werden kann.

---

[1]) Aus dem *Disulfid* entsteht das Chlorid durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung. (Vgl. oben.)

Zur Überführung des *Chlorids* in *o-Amidobenzolsulfosäure* muß mit verdünntem Methylalkohol gekocht werden. Auf 5 g Chlorid wendet man 50 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser an, erhitzt 2 Stunden am umgekehrten Kühler zum Sieden und filtriert heiß. Der Rückstand (0,75 bis 0,8 g) ist *Disulfid*, beim Erkalten scheidet sich die *Amidosulfosäure* in kleinen Nädelchen ab (1,5 g), durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird sie gereinigt; die Säure stimmt in Eigenschaften und Verhalten mit der schon beschriebenen überein.

I. 0,1533 g gaben 0,2332 CO_2 und 0,0580 H_2O.
II. 0,1553 g „ 0,2112 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_7O_3NS$	Gef. I	Gef. II
C	41,58	41,49	—
H	4,08	4,23	—
S	18,52	—	18,68

Das Filtrat enthält außer harzigen Nebenprodukten *Sulfinsäure* und eine kleine Menge *Nitrosulfosäure*. Man verdampft bis zur beginnenden Krystallisation, läßt erkalten, saugt das Ausgeschiedene scharf ab, zieht mit heißem Wasser aus und bringt die im Filtrat enthaltene *Sulfinsäure* durch Zusatz von konz. Salzsäure zur Abscheidung (0,8—0,9 g). Die in der letzten Rohlauge vorhandene Nitrosulfosäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes abgeschieden, konnte aber nicht scharf und sicher charakterisiert werden.

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in o-Nitrophenylrhodanat. Man löst 5 g Chlorid in 30—40 ccm Eisessig und setzt unter Kühlung 5 g feingepulvertes Cyankalium zu, erwärmt langsam bis zum Sieden und fällt nach dem Abkühlen mit Wasser. Zur Reinigung wird aus Benzol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit der von Müller aus o-Nitranilin dargestellten[1]), sie bildet

[1]) Zentralbl. **1906** [2], 1588.

glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 130°, vorsichtig erhitzt, sublimiert sie unzersetzt. Die Analyse ergab: 46,47 C, 2,43 H, 15,57 N und 17,76 S, während sich berechnen: 46,64 C, 2,24 H, 15,56 N und 17,80 S.

o-Nitrophenylschwefelbromid,



$NO_2—C_6H_4—SBr$.

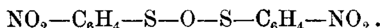
Man verteilt das Disulfid möglichst fein in der zehnfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, setzt Brom in geringem Überschuß hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln gut verschlossen stehen. Das Disulfid geht allmählich in Lösung, während sich das Bromid in langen Nadeln abscheidet. Ist alles Disulfid verschwunden, so läßt man abdunsten und krystallisiert aus heißem Benzin um.

Lange goldglänzende Nadeln vom Schmelzp. 85°, in Löslichkeit und im Verhalten dem Chlorid gleichend.

0,1511 g gaben 0,1211 AgBr und 0,1506 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_4O_2NSBr$	Gef.
Br	34,17	34,10
S	13,70	13,69

o,o'-Dinitrophenylschwefeloxyd,



$NO_2—C_6H_4—S—O—S—C_6H_4—NO_2$.

o-Nitroschwefelchlorid wird in feingepulvertem Zustand mit der 20fachen Menge Wasser unter Zusatz von ausreichend Glasperlen 4—5 Stunden ununterbrochen geschüttelt. Bei Anwendung von 5—10 g Chlorid ist die Umsetzung dann beendet, sie verläuft recht glatt. Die Lösung enthält außer Salzsäure keine nachweisbaren Verbindungen und der Rückstand ist chlorfrei. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert zunächst, um etwa entstandenes Disulfid zu entfernen, aus Benzol-Benzin um, dann aus reinem Benzol.

Das *Oxyd* bildet harte, aus zusammengewachsenen gelben Tafeln bestehende Krystalle, welche sich bei 92—93° intensiv schwarz färben, zusammenschmelzen und bei Anwendung etwas größerer Mengen fast un-

mittelbar darauf heftig unter Feuererscheinung verpuffen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt diese Erscheinung nicht ein, die schwarze Schmelze wird wieder fest und zeigt dann erst über 180° deutliche Schmelzerscheinungen.

In Benzin, Äther und Alkohol ist das Oxyd schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton.

I. 0,1486 g gaben 0,2314 CO_2 und 0,0366 H_2O.
II. 0,1891 g „ 0,3078 CO_2 auf nassem Wege verbrannt.
III. 0,1541 g „ 0,2224 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_5N_2S_2$	Gef. I	II	III
C	44,41	42,47	44,39	—
H	2,49	2,76	—	—
S	19,78	—	—	19,83

Die eigenartige Schwärzung, an der das Oxyd leicht erkannt werden kann, tritt auch bei Gegenwart von Lösungsmitteln ein, so beim Kochen mit Toluol oder Tetrachloräthan. Aus Eisessig kann es dagegen umkrystallisiert werden, bei längerem Erhitzen tritt aber auch hier Bräunung und Zersetzung ein. Auch beim Kochen mit Äthylalkohol wird es weitgehend zersetzt, weniger energisch wirkt Methylalkohol ein.

Einwirkung von Salzsäure und von Phosphorpentachlorid. Von konzentrierter wäßriger Salzsäure wird das *Oxyd* wieder in das *Chlorid* übergeführt, in der Kälte erfolgt die Umwandlung langsam und unvollkommen, im geschlossenen Rohr bei 100° verläuft sie rascher und fast quantitativ. Auch mit Phosphorpentachlorid tritt Rückbildung des Chlorids ein, man verreibt das Oxyd mit Pentachlorid und übergießt mit Äther, das Schwefelchlorid geht in Lösung und kann nach dem Abdunsten des Äthers leicht rein erhalten werden.

Einwirkung von Alkali und von Ammoniak. Alkali sowie auch Ammoniak lösen das *Oxyd* mit tief blauer Farbe; beim Erwärmen oder auf Zusatz von Säure tritt Entfärbung ein, ebenso nach kurzem Stehen in der

Kälte. Viel haltbarer ist eine mit Hilfe von 25prozentigem Ammoniak hergestellte methyl- oder amylalkoholische Lösung. Die ammoniakalische Methylalkohollösung behält nach dem Filtrieren ihre tiefblaue Farbe etwa 15 Minuten lang, die Lösung in Amylalkohol 20—25 Minuten. Versetzt man die frisch bereitete methylalkoholische Lösung mit Bleiacetat, so scheiden sich blaue Flocken eines *Bleisalzes* aus, die nach dem Abfiltrieren sehr rasch farblos werden.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, sind wir der Meinung, daß es sich hier um *salzartige Verbindungen des Hydroxyds*: $NO_2—C_6H_4—S.OH$ handelt. Hiernach würde diesem ein saurer Charakter zukommen, während andererseits die leichte Rückverwandlung des *Oxyds* in das *Chlorid* für ein basisches Verhalten spricht.

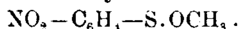
Bei der Zersetzung der blauen alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen scheidet sich immer *Disulfid* aus, das Auftreten von *Disulfoxyd* haben wir nicht beobachten können: es entsteht jedenfalls bei dem Zerfall des *Hydroxyds*, geht dann aber weiter in *Disulfid* und *Sulfinsäure* (VI) über, welche in Lösung bleibt (vgl. die Einleitung). Die Abscheidung von *Disulfid* kann man sehr schön bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel beobachten. Löst man das Oxyd in Aceton und setzt konz. Ammoniak zu, so entsteht Grünfärbung, die aber rasch verschwindet, während sich feine Nädelchen von *Disulfid* (Schmelzp. 196—197°) abscheiden.

Diese Umwandlung des *Oxyds* in *Disulfid* und *Sulfinsäure* tritt auch schon beim Übergießen mit Alkali oder Ammoniak ein, das Oxyd geht deshalb niemals vollständig in Lösung.

Ester des o-Nitrophenylschwefelhydroxyds.

Die Darstellung der Ester, welche mit den Sulfoxyden isomer sind, gelingt leicht durch Einwirkung des Chlorids auf die Alkylate oder Phenolate; konz. Salzsäure zersetzt die Ester unter Rückbildung des Chlorids.

Methylester.



$NO_2-C_6H_4-S.OCH_3$.

4 g Chlorid werden in 40 ccm Methylalkohol kalt gelöst und dann sofort unter Abkühlen und stetem Umschütteln allmählich 1 g fein gepulvertes Natriummethylat zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, Chlornatrium und etwas Disulfid scheiden sich aus. Man schüttelt noch so lange, bis der Niederschlag gleichmäßig aussieht, filtriert, fällt den Ester mit Wasser aus und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Hexan oder aus Methylalkohol.

Schöne, stark glänzende, citronengelbe Tafeln oder breite Nadeln vom Schmelzp. 54°[1]; in Benzol, Äthylalkohol und Chloroform leicht löslich, weniger in Benzin und in Methylalkohol.

I. 0,1200 g gaben 0,2003 CO_2 und 0,0417 H_2O.
II. 0,1395 g „ 0,1756 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_7O_3NS$	Gef. I	Gef. II
C	45,37	45,46	—
H	3,81	3,89	—
S	17,32	—	17,29

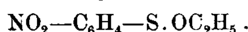
Der Ester ist leicht verseifbar, wobei sich *Disulfid* und *Disulfoxyd* bildet; wird er in ätherischer Lösung mit verdünntem Alkali geschüttelt, so färbt sich die wäßrige Schicht vorübergehend blau, in alkoholischer Lösung tritt Grünfärbung ein. Konz. Salzsäure wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° findet Rückbildung des Chlorids statt.

In Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, bildet sich neben wenig *Disulfoxyd* die freie *Sulfinsäure* (VI), auch andere Oxydationsmittel wirken in ähnlicher Weise, eine einfache Addition von Sauerstoff war nicht zu erreichen, auch Brom wird nicht addiert (vgl. auch die Einleitung).

---

[1] Das isomere Sulfoxyd schmilzt bei 101—102° (Schick, Dissert. Freiburg 1906, gibt 100° an).

Äthylester.



$NO_2—C_6H_4—S.OC_2H_5$.

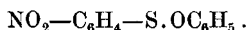
In derselben Weise wie der Methylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlorid in absolut alkoholischer Lösung dargestellt und aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert.

Stark glänzende, gelbe breite Nadeln vom Schmelzpunkt 26°, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol. In seinem Verhalten gleicht er dem Methylester.

0,1558 g gaben 0,1821 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_9O_3NS$	Gef.
S	16,10	16,06

Phenylester.



$NO_2—C_6H_4—S.OC_6H_5$.

Man löst 5 g Chlorid in der zehnfachen Menge Äther, setzt nach und nach 3 g fein gepulvertes Natriumphenolat hinzu, schüttelt noch eine Stunde, filtriert und läßt den Äther verdunsten. Das Rohprodukt ist meistens etwas verharzt, durch Umkrystallisieren aus Hexan oder auch aus Alkohol wird es gereinigt.

Stark glänzende, citronengelbe Tafeln oder derbe Nadeln vom Schmelzp. 72°; leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und in Benzin.

I. 0,1593 g gaben 0,3400 CO_2 und 0,0555 H_2O.
II. 0,1468 g „ 0,1400 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_9O_3NS$	Gef. I	Gef. II
C	58,26	58,21	—
H	3,67	3,90	—
S	12,98	—	13,10

Der Phenylester ist sehr leicht zersetzbar, schon beim Liegen an der Luft wird er nach einigen Tagen unter Schwarzfärbung flüssig und riecht dann stark nach Phenol; im Vakuum läßt er sich unverändert aufbewahren. Die isomere unten beschriebene Verbindung ist sehr beständig.

o,o'-Dinitrophenyl-disulfoxyd,

$NO_2—C_6H_4—S=O \quad O=S—C_6H_4—NO_2$.



Das Disulfoxyd bildet sich neben dem Disulfid bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol, von Alkali, von Kalium- oder Natriumacetat und feuchtem Silberoxyd auf das Schwefelchlorid (über den Verlauf der Reaktion vgl. die Einleitung). Zur Darstellung übergießt man 5 g feingepulvertes Chlorid mit 50 ccm Wasser und setzt unter Umschütteln im Laufe von 10 Minuten 13,5 ccm $^2/_1$ n-Natronlauge zu, kocht einmal auf, filtriert das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser aus und trocknet.

Die Reinigung macht Schwierigkeiten; man entfernt zunächst mit etwas Äther ein in kleiner Menge entstehendes Nebenprodukt[1]) und trennt dann durch Ausziehen mit wenig warmem Alkohol das *Disulfoxyd* von der Hauptmenge des schwer löslichen *Disulfids*. Die weitere Trennung geschieht durch fraktionierte Krystallisation, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser; das *Disulfid* scheidet sich zuerst ab.

Auch mit Kalium- oder Natriumacetat läßt sich das *Disulfoxyd* darstellen. Das Chlorid wird in Eisessig gelöst und unter Kühlung nach und nach das Acetat im Überschuß zugesetzt, dann kurze Zeit gekocht, mit Wasser gefällt und wie oben gereinigt.

Sehr leicht kann das *Disulfoxyd* schließlich auch durch Einwirkung von o-Nitrophenylschwefelchlorid auf das Silbersalz der Sulfinsäure erhalten werden. Man läßt die Reaktion in warmem Äther vor sich gehen; Disulfid bildet sich nicht, die Reinigung bietet daher keine Schwierigkeiten.

Das *o,o'-Dinitrophenyl-disulfoxyd* bildet stark glänzende silberweiße Blättchen vom Schmelzp. 142—143°;

---

[1]) Die Natur dieses Nebenproduktes hat sich nicht aufklären lassen, aus Benzin oder aus Methylalkohol krystallisierte es in citronengelben Blättchen vom Schmelzp. 120—123°.

in Benzol, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin und in Alkohol.

I. 0,1463 g gaben 0,2285 CO_2 und 0,0345 H_2O.
II. 0,1442 g „ 0,2006 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_8O_6N_2S_2$	Gef. I	Gef. II
C	42,33	42,40	—
H	2,37	2,64	—
S	18,85	—	19,11

I aus Sulfinsäure dargestellt, II aus dem Chlorid.
Molekulargewichtsbestimmung:

0,1473 g gaben in 17,6 Benzol 0,123° Depression.
Ber. für $C_{12}H_8O_6N_2S_2$ 340,2. Gef. 346,8.

Mit Bromwasserstoff entsteht ein Perbromid, welches im Vakuum rasch Brom verliert und in das *Disulfid* übergeht; wird es aber sofort mit Wasser erwärmt, so entsteht wieder das *Disulfoxyd.* Jodwasserstoff reduziert leicht zum *Disulfid.* Beim Kochen mit Alkali tritt die in der Einleitung besprochene Umwandlung in *Disulfid* und *Sulfinsäure* ein.

o-Nitrophenylsulfinsäure,



$NO_2—C_6H_4—SO_2H$.

Man verteilt 5 g fein gepulvertes Chlorid in 25 bis 30 ccm Wasser und fügt unter Umschütteln anfangs langsam, später schneller, 60 ccm $^2/_1$ n-Natronlauge zu, schüttelt dann noch eine halbe Stunde, filtriert vom entstehenden Disulfid ab und schüttelt nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure einigemal mit Äther aus. Der Äther wird verdunstet, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und dann zur Abscheidung der Sulfinsäure konz. Salzsäure zugesetzt.

Auch aus *o-Nitrobenzolsulfochlorid* kann die Sulfinsäure durch Behandeln mit der berechneten Menge Natriumsulfit erhalten werden. Man löst das Sulfit in wenig Wasser und läßt es zunächst längere Zeit in der Kälte einwirken, später auf dem Wasserbade, wobei man

die Lösung durch Zusatz von Alkali immer alkalisch hält. Ist alles Sulfochlorid in Lösung gegangen, so wird mit Salzsäure stark angesäuert, die Sulfinsäure mit Äther ausgeschüttelt und wie oben gereinigt.

Die *Sulfinsäure* bildet glänzende, fast weiße Nadeln vom Schmelzp. 124°; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, auch Wasser löst sie ziemlich leicht, Zusatz von Salzsäure drückt die Löslichkeit herab.

0,1564 g gaben 0,1995 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_5O_4NS$	Gef.
S	17,14	17,12

Methylester. Aus dem durch Fällung leicht darstellbaren Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende farblose Blättchen oder Spieße vom Schmelzp. 106°, in Eisessig und in Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol.

0,1490 g gaben 0,1777 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_7O_4NS$	Gef.
S	15,94	16,01

Der *Ester* ist identisch mit dem durch Oxydation aus dem entsprechenden Sulfid dargestellten *Sulfon*, wie wir durch direkten Vergleich festgestellt haben.[1])

Einwirkung von Ammoniak und von Methylaminen auf das Chlorid.

Die eintretenden Reaktionen sind im allgemeinen Teil besprochen worden. Hier folgen die experimentellen Daten. Zur Unterscheidung von den *Sulfiden* sind die Verbindungen als Schwefelaminderivate bezeichnet worden.

o-Nitrophenylschwefelamin,



$NO_2—C_6H_4—S.NH_2$.

Man löst das Chlorid in der 5—6fachen Menge Äther oder Chloroform und leitet unter Kühlung so lange

---

[1]) Schick (Dissert. Freiburg 1906) gibt den Schmelzpunkt zu 102° an; wir fanden 107°.

trocknes Ammoniak ein, bis die Lösung stark danach riecht. Dann wird vom Salmiak abfiltriert, die Lösung verdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Das *Amin* bildet feine, gelbe, glänzende Nadeln oder ein goldgelbes krystallinisches Pulver. Es schmilzt unter Rotfärbung bei 124—125°, wird bei weiterem Erhitzen braunschwarz und zersetzt sich bei 170° unter Gasentwicklung. In Benzol und Chloroform ist es sehr leicht löslich, weniger leicht in Äther und Alkohol, schwer in Benzin.

I. 0,1531 g gaben 22,1 ccm Stickgas bei 15° u. 738 mm Druck.
II. 0,1420 g „ 0,1960 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_6O_2N_2S$	Gef. I	Gef. II
N	16,47	16,61	—
S	18,85	—	18,96

In seinem Verhalten gleicht das organische Schwefelamin den primären aromatischen Aminen; es gibt eine Acetylverbindung und reagiert mit Benzaldehyd und mit Aceton unter Wasserabspaltung. In eine Diazoverbindung läßt es sich nicht überführen, augenscheinlich entsteht sofort das Hydroxyd, welches sich dann in *Disulfid* und *Disulfoxyd* umsetzt. Auch die Einführung von Methyl gelingt nicht, beim Erhitzen mit Jodmethyl bildet sich *Disulfid* und *Ammoniumjodid.* Konz. Salzsäure spaltet das *Amin* unter Rückbildung des Chlorids, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder auch verdünnter Essigsäure entsteht das unten beschriebene *Imin.* Gegen Alkali ist es recht beständig, mit konzentrierter Salpetersäure (1,5) verpufft es unter Feuererscheinung.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Kleine, derbe, citronengelbe Krystalle, welche bei 173—175° sich schwarz färben und bei 179° scharf schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

0,1425 g gaben 0,1566 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_3H_8O_3SNH_2$	Gef.
S	15,12	15,10

Einwirkung von Benzaldehyd. Verbindung: $NO_2—C_6H_4—S—N=CH.C_6H_5$. Man löst 3 g Amin in 50 ccm Alkohol, setzt 2 g Benzaldehyd zu und kocht kurze Zeit. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in langen, goldgelben, stark glänzenden Nadeln ab; sie schmilzt bei 159°, ist in Benzol und Eisessig leicht löslich, viel weniger in Alkohol.

0,1288 g gaben 0,1420 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	12,42	12,46

Einwirkung von Aceton. Verbindung: $NO_2—C_6H_4—S—N=C(CH_3)_2$. Das Amin wird mit der 15 fachen Menge Aceton 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, das Aceton abdunsten gelassen, der Rückstand in heißem Benzin aufgelöst, kalt vom unveränderten Amin abfiltriert und nach dem Verdunsten des Benzins aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Feine, gelbe, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 86°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1491 g gaben 0,1667 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	15,26	15,36

o-o'-Dinitrophenylschwefelimin,


$NO_2—C_6H_4—S—NH—S—C_6H_4—NO_2$.

Das Imin läßt sich aus dem Amin durch Kochen mit verdünntem Eisessig leicht darstellen; auch durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf das Chlorid kann es erhalten werden. Man schüttelt das Chlorid mit 4—5 Tln. 10 prozentigen Ammoniak 15—20 Minuten lang, wobei starke Erwärmung eintritt. Das entstandene Produkt enthält immer Amin, man zieht es mit Äther aus und krystallisiert aus heißem Eisessig um.

Das *Imin* wird meist als krystallisiertes citronengelbes Pulver erhalten, seltener in Form feiner Nädelchen; es schmilzt unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 217°, rasch erhitzt verpufft es unter Feuererscheinung. In Eisessig ist es schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Von Alkali wird es kaum angegriffen.

I. 0,1725 g gaben 20 ccm Stickgas bei 20° u. 751 mm Druck.
II. 0,1500 g „ 0,2176 $BaSO_4$.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{12}H_9O_4N_3S_2$	I	II
N	13,00	13,08	—
S	19,85	—	19,93

o-Nitrophenylschwefelmethylamin,



$NO_2—C_6H_4—S—NH.CH_3$.

2 g Chlorid werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 4 ccm einer 30 prozentigen Lösung von Methylamin kurze Zeit geschüttelt. Man trennt die beiden Schichten, läßt den Äther verdunsten und krystallisiert den anfangs öligen, aber bald fest werdenden Rückstand aus Methylalkohol um.

Intensiv gelbe, stark glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 36°, in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, weniger in Methylalkohol und in Benzin.

0,1444 g gaben 0,1832 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_2S$	Gef.
S	17,42	17,43

Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht die Methylaminoverbindung in das entsprechende Imin über.

o,o′-Dinitrophenylschwefelmethylimin,



$NO_2—C_6H_4—S—N(CH_3)—S—C_6H_4—NO_2$

Das Methylimin kann aus der Methylaminoverbindung dargestellt werden (vgl. oben). Leichter erhält man es durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Chlorids

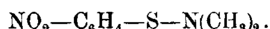
mit der berechneten Menge einer Methylaminlösung. Zur Reinigung wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Glänzende, gelbe Kryställchen, bei 204—205° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzend. In Eisessig, Benzol und Äther schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich.

0,1443 g gaben 0,2011 $BaSO_4$

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_4N_3S_2$	Gef.
S	19,02	19,15

o-Nitrophenylschwefeldimethylamin,



$NO_2—C_6H_4—S—N(CH_3)_2$.

Man löst 2 g Chlorid in 20 ccm Äther und setzt unter Kühlung 3 ccm 30 prozentiges Dimethylamin hinzu, läßt den Äther verdunsten, löst den Rückstand in kaltem Benzin, filtriert, läßt abdunsten und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Goldgelbe, stark glänzende Blätter oder Nadeln vom Schmelzp. 63°, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, etwas weniger in Methylalkohol und Benzin.

0,1476 g gaben 0,1744 $BaSO_4$.

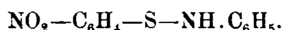
	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_2S$	Gef.
S	16,18	16,23

Von konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung unter Rückbildung des Chlorids zersetzt.

Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Chlorid.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, lassen sich hier zwei verschiedene Reihen von Verbindungen erhalten; das Schwefelatom des Chlorids kann sowohl in die Aminogruppe als auch in den aromatischen Kern eingreifen. Verbindungen der ersteren Art entstehen mit *Anilin* und *Toluidin*, sie entsprechen den mit den aliphatischen Aminen erhaltenen Derivaten. Verbindungen der zweiten Art haben sich mit α- und β-*Naphthylamin* darstellen lassen, es sind wirkliche *Sulfide*. Das *β-Naphthylamin* liefert auch eine gemischte Verbindung, die *tertiären aromatischen Amine* geben nur Sulfide.

o-Nitrophenylschwefelanilid,



Man löst 5 g Chlorid in 40—50 ccm Äther und setzt langsam und unter guter Kühlung 5 g Anilin zu. Die Reaktion tritt sofort ein und salzsaures Anilin scheidet sich aus; es wird abfiltriert, der Äther verdunsten gelassen und das Reaktionsprodukt, welches nur langsam erstarrt, aus Benzin umkrystallisiert.

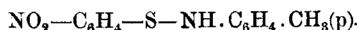
Das *Anilid* bildet stark glänzende, ziegelrote, derbe, zu Krusten vereinigte Krystalle vom Schmelzp. 94°. In Alkohol, Äther, Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin.

I. 0,1791 g gaben 0,3852 CO_2 und 0,0696 H_2O.
II. 0,1747 g „ 17,64 ccm Stickgas bei 21° u. 729 mm Druck.
III. 0,1827 g „ 0,1751 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2N_2S$	Gef. I	II	III
C	58,50	58,65	—	—
H	4,10	4,06	—	—
N	11,38	—	11,26	—
S	13,03	—	—	13,16

Von konzentrierter Salzsäure wird das *Anilid* schon in der Kälte unter Rückbildung des *Chlorids* gespalten. Konz. Schwefelsäure löst es mit tief grüner Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grüner Niederschlag aus. Mit Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) tritt zunächst grüne Färbung ein, dann löst es sich mit tief blauer Farbe auf, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in ein tiefes Rot übergeht. Wasser scheidet aus dieser Lösung einen roten Niederschlag ab. Ähnliche Farbumschläge treten beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd ein.

o-Nitrophenylschwefeel-p-toluidid,



Die Toluidinverbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie die Anilinverbindung. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig oder aus Benzin um.

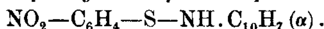
Goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 133°, in Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzin.

I. 0,1577 g gaben 0,3474 CO_2 und 0,0654 H_2O.
II. 0,1572 g „ 0,1423 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_2N_2S$	Gef. I	Gef. II
C	59,96	60,06	—
H	4,65	4,64	—
S	12,33	—	12,43

In seinem Verhalten stimmt das *p-Toluidid* mit dem *Anilid* überein.

o-Nitrophenylschwefel-α-naphthalidid,



$NO_2—C_6H_4—S—NH.C_{10}H_7$ (α).

Die Darstellung bietet insofern Schwierigkeit, als das Reaktionsprodukt leicht verschmiert. Man muß von reinen Materialien ausgehen, gut kühlen und etwas weniger α-Naphthylamin anwenden als sich berechnet.

Das Chlorid wird in der 8—10fachen Menge Chloroform gelöst, gut gekühlt und das α-Naphthylamin unter Umschütteln zugesetzt (auf 1 Tl. Chlorid 1,3 Amin). Der nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wird im Vakuum nach kurzer Zeit fest. Man löst dann in kaltem Chloroform, filtriert und überschichtet mit Benzin, die sich ausscheidenden Nadeln werden dann nochmals in dieser Weise behandelt.

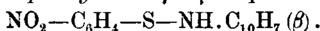
Lange, breite, ziegelrote Nadeln vom Schmelzp. 129°, in Chloroform, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0,1436 g gaben 0,1124 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_2S$	Gef.
S	10,83	10,75

Konz. Salzsäure spaltet die Verbindung leicht unter Rückbildung des Chlorids.

o-Nitrophenylschwefel-β-naphthalidid,



$NO_2—C_6H_4—S—NH.C_{10}H_7$ (β).

Man löst das Chlorid in Äther und setzt unter Kühlen mit Wasser die berechnete Menge β-Naphthyl-

amin (2 Mol.) hinzu, dunstet den Äther ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Glänzende, derbe, ziegelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 188°, in Alkohol und Äther schwer löslich, leicht in Eisessig und Benzol.

I. 0,2275 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 18° u. 729 mm Druck.
II. 0,1551 g „ 0,1232 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_2S$	Gef. I	Gef. II
N	9,46	9,60	—
S	10,83	—	10,91

Gegen konz. Salzsäure ist die Verbindung beständiger wie das *α*-Derivat; in der Kälte tritt nur langsam Einwirkung ein, rasch vollzieht sich die Spaltung beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann man das Chlorid in Chloroform aufnehmen und so leicht rein darstellen.

2,4-Di-o-nitrophenyl-α-aminonaphthyldisulfid,

$2,4(NO_2.C_6H_4S)_2C_{10}H_5NH_2$ (*α*). (Formel XX).

Man löst 4 g o-Nitrophenylschwefelchlorid in 15 ccm Eisessig, setzt 1,5 g *α*-Naphthylamin zu, kocht 5—10 Minuten lang, verdünnt mit 3 ccm Wasser und läßt erkalten. Das Ausgeschiedene wird abfiltriert, mit 6 bis 10 ccm Eisessig ausgezogen und dann aus siedendem Eisessig oder Benzol umkrystallisiert.

Braunrotes, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 194°, in Alkohol und in Äther schwer löslich, leichter, namentlich in der Hitze, in Eisessig und Benzol.

0,1601 g gaben 0,1669 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2$	Gef.
S	14,28	14,32

Die Verbindung bildet mit Salzsäure ein gelbes Salz, das aber sehr zersetzlich ist. In Eisessiglösung läßt es sich diazotieren. Die Diazolösung gibt mit *β*-Naphthol einen dunkelroten Farbstoff.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Glänzende, hellgelbe Kryställchen vom Schmelzp. 214—215°, in Chloroform und Benzol schwer löslich, leichter in Eisessig.

0,1509 g gaben 0,1455 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{17}O_6N_3S_2$	Gef.
S	13,05	13,25

Alle Versuche, die Gruppe $NO_2C_6H_4.S$ auch in den Aminrest einzuführen, hatten keinen Erfolg.

α-o-Nitrophenyl-β-aminonaphthylsulfid,

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—S—C_{10}H_6.NH_2\,(\beta)$.

2 g Chlorid werden in 15—20 ccm Eisessig gelöst, 2,5 g *β*-Naphthylamin zugesetzt und etwa 5 Minuten gekocht. Es scheidet sich zunächst ein braunroter Niederschlag ab, der aber bald in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz des Aminosulfids aus; man zersetzt durch Kochen mit Alkohol und Ammoniak und reinigt die freie Base durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Auch aus der isomeren *Aminoschwefelverbindung* (vgl. oben) kann das Sulfid erhalten werden, wenn man es mit der molekularen Menge Chlorid in Eisessiglösung kocht; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Amminosulfids aus. Als Zwischenprodukt entsteht hier die unten beschriebene Doppelverbindung. (Vgl. auch die Einleitung.)

Das *Aminosulfid* bildet glänzende, rotbraune, derbe Krystalle vom Schmelzp. 183—184; in Alkohol und Äther ist es schwer löslich, leichter in Eisessig, Benzol und Chloroform.

0,1371 g gaben 0,1080 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_2S$	Gef.
S	10,83	10,82

Das *salzsaure Salz* bildet gelblich-weiße Nädelchen; welche beim Liegen an der Luft Salzsäure verlieren,

beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder auch Eisessig tritt Spaltung ein. Bei Gegenwart von Salzsäure läßt sich das Salz diazotieren, das entstandene Diazosalz kuppelt mit β-Naphthol unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat in bekannter Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Hellgelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 183—184°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

o-Nitrophenylschwefelverbindung des Nitrophenyl-β-aminonaphthylsulfids,

$NO_2—C_6H_4—S—C_{10}H_6.NH(S—C_6H_4—NO_2)(\beta)$. (Formel XXII).

2 g o-Nitrophenyl-β-aminonaphthylsulfid und 0,6 g o-Nitrophenylschwefelchlorid (2 Mol. und 1 Mol.) werden mit 20 ccm Benzol gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich das oben beschriebene Salz des Aminosulfids aus, man filtriert, läßt das Benzol abdunsten, reibt den Rückstand mit etwas Äther an und krystallisiert schließlich aus Benzol-Benzin um.

Gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 186 bis 187°, in Benzol, Eisessig, Chloroform leicht löslich, in Benzin und Äther schwer löslich.

0,1474 g gaben 0,1538 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2$	Gef.
S	14,27	14,33

In Eisessiglösung läßt sich die Verbindung durch konz. Salzsäure leicht spalten; es scheidet sich das salzsaure Salz des Aminosulfids ab, während Nitrophenylschwefelchlorid in Lösung bleibt.

o-Nitrophenyl-p-dimethylaminophenylsulfid,

$NO_2—C_6H_4—S—C_6H_4N(CH_3)_2$.

o-Nitrophenylschwefelchlorid wird in 10—12 Tln. Äther gelöst, 1,5 Tl. Dimethylanilin zugefügt und kurze Zeit am umgekehrten Kühler gekocht. Beim Stehen

scheidet sich ein Teil des entstandenen Sulfids aus; man läßt den Äther verdunsten, rührt den Rückstand mit Alkohol an, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Derbe, dunkelrote, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188°, leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1518 g gaben 0,3413 CO_2 und 0,0677 H_2O.
II. 0,1424 g „ 0,1227 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Gef. I	Gef. II
C	61,27	61,34	—
H	5,15	4,99	—
S	11,70	—	11,83

Das *Sulfid* hat basische Eigenschaften, es verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Das *salzsaure Salz* erhält man durch Lösen des Sulfids in warmer konz. Salzsäure, es scheidet sich beim Erkalten in kanariengelben Nadeln ab. Von Alkohol und Wasser wird es zersetzt, ebenso beim Erhitzen.

Einwirkung von Phenolen auf das Chlorid.

Mit Phenolen reagiert das Chlorid weniger energisch wie mit Aminen, die Einwirkung geht langsamer vor sich, vollzieht sich aber doch bei gewöhnlicher Temperatur; die OH-Gruppe wird nicht angegriffen, der Schwefel bindet sich an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes. Die Reaktion kann mit der Einwirkung von Diazochloriden auf Phenole verglichen werden.

o,p'-Nitrooxydiphenylsulfid,

$o\text{-}NO_2.C_6H_4-S-C_6H_4(OH)(p)$.

4 g Chlorid werden in der 10 fachen Menge Äther gelöst und 2 g Phenol zugesetzt. Die Lösung bleibt 24 Stunden stehen, dann läßt man den Äther abdunsten, rührt den halbflüssigen, phenolhaltigen Rückstand mit wenig Benzol an, saugt ab, wäscht mit Benzin nach und krystallisiert aus Eisessig um.

Hellgelbe, kleine Krystalle, bei 130—131° unter Rotfärbung schmelzend. In Eisessig, Benzol und Chloroform ziemlich löslich, weniger in Alkohol, Äther und Benzin.

0,1810 g gaben 0,1719 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_9O_3NS$	Gef.
S	12,98	13,05

In verdünntem Alkali ist das Nitrooxysulfid mit dunkelroter Farbe leicht löslich, durch konz. Alkali werden die betreffenden Salze ausgeschieden. Das *Kaliumsalz* bildet metallisch glänzende, rotbraune Nädelchen, durch Wasser wird es zersetzt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Glänzende, gelbe, derbe Nadeln vom Schmelzp. 81—82°, in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Benzin schwer löslich, in Alkali unlöslich.

0,1425 g gaben 0,1338 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_4NS$	Gef.
S	11,09	11,18

o-Nitrophenyl-α-naphtholsulfid,

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—S—C_{10}H_6(OH)(\alpha)$. (Formel XXV).

6 g Chlorid und 4,6 g α-Naphthol werden in 50 ccm Äther gelöst, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen, dann abgedunstet, der Rückstand mit etwas Benzol angerieben, abgesaugt und schließlich aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Kleine, ziegelrote Krystalle vom Schmelzp. 186°, in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich.

0,1431 g gaben 0,1127 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_3NS$	Gef.
S	10,79	10,82

Verdünntes Alkali löst mit dunkelroter Farbe. Die alkalische Lösung kuppelt mit Diazoniumchloriden unter Bildung roter Farbstoffe.

Das *Kaliumsalz* bildet metallisch glänzende, rotbraune Blättchen, die beim Trocknen über Chlorcalcium

tief braunrot, fast schwarz werden. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Stark glänzende, gelbe derbe Nadeln vom Schmelzp. 125—126°, in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich.

0,1528 g gaben 0,1057 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4NS$	Gef.
S	9,46	9,50

o-Nitrophenyl-β-naphtholsulfid,

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—S—C_{10}H_6(OH)$ (β). (Formel XXVI).

6 g Chlorid und 4,6 g β-Naphthol werden in 50 ccm Äther gelöst und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Ein Teil des entstandenen Sulfides scheidet sich krystallinisch ab, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen, das unveränderte Naphthol durch Ausziehen mit heißem Wasser entfernt und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Schöne, stark glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°, in Alkohol und Äther ist es schwer löslich, leichter löst es sich in heißem Eisessig und in Benzol.

I. 0,1823 g gaben 0,4312 CO_2 und 0,0611 H_2O.
II. 0,1862 g „ 0,1477 $BaSO_4$.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_{11}O_3NS$	I	II
C	64,61	64,51	—
H	3,73	3,75	—
S	10,79	—	10,89

Die Lösung in verdünntem Alkali kuppelt nicht mit Diazosalzen.

Kaliumsalz. Metallisch glänzende, rotbraune Blättchen, welche beim Trocknen tief braunrot werden, beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Stark glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 101°, in warmem Eisessig und warmem Benzol leicht löslich, weniger in der Kälte, in Benzin schwer löslich.

0,1808 g gaben 0,1251 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4NS$	Gef.
S	9,46	9,50

o,o',p'-Nitrodioxydiphenylsulfid,


o-NO_2—C_6H_4—S—$C_6H_3(OH)_2$(o, p). (Formel XXVI).

5,7 g Chlorid und 3,3 g Resorcin werden in 50 ccm Äther gelöst, der Äther nach 24 Stunden abdunsten gelassen und der Rückstand nach dem Abpressen aus Alkohol oder aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

Derbe, gelbe, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 150—151°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich schwer in Benzol; leicht löslich in verdünntem Alkal mit rotbrauner Farbe.

0,1585 g gaben 0,1424 $BaSO_4$.

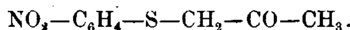
	Ber. für $C_{12}H_9O_4NS$	Gef.
S	12,19	12,36

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 102—103°, leicht löslich in Eisessig und in Alkohol.

0,1228 g gaben 0,0830 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_6NS$	Gef.
S	9,24	9,29

o-Nitrophenylacetonylsulfid,


NO_2—C_6H_4—S—CH_2—CO—CH_3.

Das Chlorid wird mit der 10 fachen Menge Aceton 2 Stunden am Rückfluß gekocht und dann vorsichtig heißes Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder

Benzin unter Zusatz von etwas Tierkohle wird es gereinigt.

Glänzende, hellgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 81°, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, schwerer löslich in Alkohol und in Benzin.

I. 0,1515 g gaben 0,2848 CO_2 und 0,0580 H_2O.
II. 0,1619 g „ 0,1811 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_9O_3NS$	Gef. I	Gef. II
C	51,15	51,26	—
H	4,30	4,28	—
S	15,19	—	15,38

In konz. Schwefelsäure löst sich das *Acetonylsulfid* mit orangeroter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich wieder unverändert ab; von konz. Salzsäure wird es nicht zersetzt.

Abbau des Chinolins und des Isochinolins durch Reduktion;

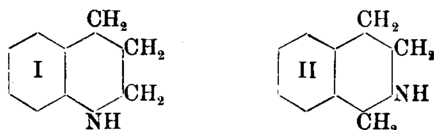
von *Hermann Emde.*

[X. Mitteilung[1]) über Kohlenstoffdoppel- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1912)

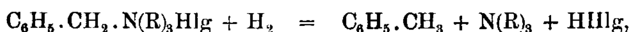
Chinolin und Isochinolin werden durch Zinn und Salzsäure oder durch Natrium und Alkohol zu Tetrahydrochinolin (I) und Tetrahydroisochinolin (II) reduziert;

[1]) IX. Mitteilung: Arch. Pharm. **249**, 371 (1911). Die Ergebnisse der neun vorhergehenden Mitteilungen sind zusammengefaßt in den Vhdlg. deutscher Naturforscher und Ärzte, 82. Vers. zu Königsberg 1910, II, 50.



der Piperidinring öffnet sich dabei nicht, soweit bis jetzt beobachtet wurde. Die beiden Benzopiperidine, die so entstehen, haben Doppelnatur; Tetrahydrochinolin ist gleichzeitig ein Anilin und ein Phenopropylamin, Tetrahydroisochinolin gleichzeitig ein Benzylamin und ein Phenäthylamin.

Behandelt man quartäre Ammoniumverbindungen aromatischer und aliphatisch-aromatischer Amine mit Natriumamalgam und Wasser, so äußert sich der Einfluß des Benzolringes auf die einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung verschieden je nach der Lage zueinander. *Phenyl*trimethylammoniumverbindungen, $C_6H_5.N(CH_3)_3Hlg$, bleiben im wesentlichen unverändert[1]; bei *Benzyl*ammoniumverbindungen, $C_6H_5.CH_2.N(R)_3Hlg$, löst sich die Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Benzylrestes:



$$C_6H_5.CH_2.N(R)_3Hlg + H_2 = C_6H_5.CH_3 + N(R)_3 + HHlg,$$

indem Zerfall in Toluol und ein tertiäres Amin eintritt[2]; bei *Phenäthyl*ammoniumverbindungen, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N$-$(CH_3)_3Hlg$, zerreißt gleichfalls die Kohlenstoff-Stickstoffbindung, welche die Seitenkette des Benzolrestes an den Stickstoff knüpft, aber dabei entsteht nicht Äthylbenzol, sondern Styrol[3]:





$$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3Hlg + NaOH = C_6H_5.CH{:}CH_2 + N(CH_3)_3 + NaHlg + H_2O;$$

und die *Phenopropyl*ammoniumverbindungen, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(R)_3Hlg$, sind noch nicht daraufhin untersucht, ob sie sich zu Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, oder zu Propenylbenzol, $C_6H_5.CH{:}CH.CH_3$, aufspalten.

---

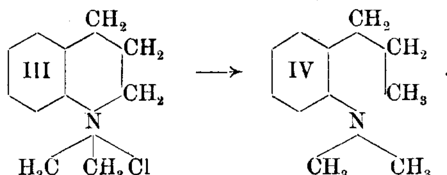
[1]) Arch. Pharm. **247**, 385 (1909).

[2]) Arch. Pharm. **247**, 380 (1909); **249**, 111, 118, 354 und 371 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 590 (1909).

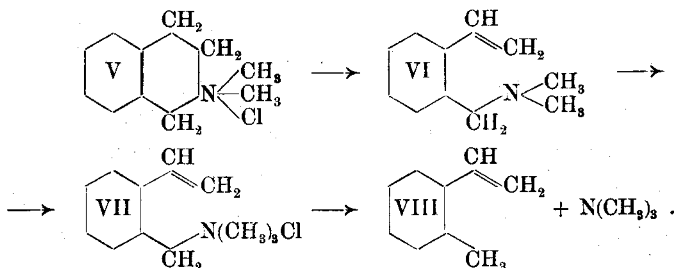
[3]) Apoth.-Zeitung **27**, 18 (1912).

Von den Möglichkeiten, die demnach für die beiden Benzopiperidine, nämlich das Tetrahydrochinolin und -isochinolin, bei der Reduktion ihrer quartären Ammoniumverbindungen mit Natriumamalgam und Wasser ableitbar sind, erwies die vorliegende Untersuchung die folgenden als zutreffend:

N-Dimethyltetrahydro*chinolin*iumchlorid (III) wird aufgespalten zu o-Propyldimethylanilin (IV):



N-Dimethyltetrahydro*isochinolin*iumchlorid (V) öffnet gleichfalls den Piperidinring, liefert aber im wesentlichen eine ungesättigte Base, das o-Vinylbenzyldimethylamin (VI). Dessen Chlormethylat (VII) spaltet sich bei nochmaliger Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser in o-Methylstyrol (VIII) und Trimethylamin, so daß diese Reaktionsfolge den Stickstoff des Isochinolins herausschält und einen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff ergibt, der das Kohlenstoffgerüst des Isochinolins enthält:



Dieser *Abbau durch Reduktion* hat Ähnlichkeit mit dem viel benutzten Hofmannschen Abbau organischer Basen nach erschöpfender Methylierung, und die Erwartung liegt nahe, daß er entweder die Hydro-*des*-basen des Hofmannschen Abbaues liefern wird oder die *des*-Basen selbst oder ein Gemisch beider.

Vergleicht man jedoch beim Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin die Spaltstücke des Hofmannschen Abbaues mit den oben aufgeführten der alkalischen Reduktion, so ergeben sich tiefgreifende Unterschiede:

Die quartären Ammoniumverbindungen der Tetrahydro*chinolin*reihe erleiden beim Hofmannschen Abbau keine Ringöffnung, sondern spalten Alkohol ab und liefern tertiäres Alkyltetrahydrochinolin zurück.[1])

Die Tetrahydro*isochinolin*iumverbindungen allerdings werden sowohl beim Hofmannschen Abbau wie bei der alkalischen Reduktion zunächst zu den gleichen *des*-Basen aufgespalten. Auf deren Methylierungsprodukte ist jedoch die Hofmannsche Spaltung nicht nochmals anwendbar, da sie in diesem Falle auf der zweiten Stufe des Abbaues keine einheitlichen Spaltprodukte liefert, im besondern nicht den fettaromatischen Rest vom Stickstoff löst. Der Reduktionsabbau dagegen führt glatt zu einem einfach ungesättigten stickstofffreien Spaltstück.

Andererseits läßt sich *Piperidin*, das klassische Beispiel für den Hofmannschen Abbau nach erschöpfender Methylierung, durch Reduktion zugehöriger quartärer Ammoniumverbindungen unter den bis jetzt versuchten Bedingungen nicht aufspalten; die Versuche, *N*-Dimethylpiperidiniumverbindungen zum n-Amyldimethylamin, sowie die entsprechende *des*-Base zum Penten zu reduzieren, werden fortgesetzt.

Das Hauptanwendungsgebiet des Hofmannschen Abbaues ist das der Alkaloide. Man darf erwarten, daß in geeigneten Fällen, wo er auf der ersten oder der zweiten Stufe eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung im unerwünschten Sinne löst oder die Spaltstücke sekundär verändert werden, die alkalische Reduktion der quartären Ammoniumverbindungen brauchbarere Ergebnisse hat, zumal

---

[1]) Vgl. Königs u. Feer, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2393 (1885). J. v. Braun, ebenda **42**, 2532 (1909). Möller, diese Annalen **242**, 318 (1887) und Ferratini, Gazz. chim. ital. **22**, II, 417 (1892).

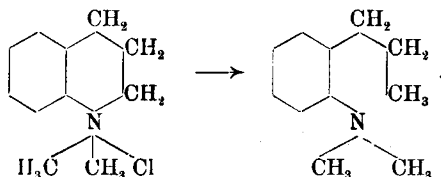
sie, wenn überhaupt, bei erheblich niedrigerer Temperatur durchführbar ist.

Wenn erst mehr Beobachtungsmaterial vorliegt, werden sich mit dem Abbau durch Reduktion wahrscheinlich in Beziehung setzen lassen die eigenartigen Aufspaltungen der α-Halogenmethyl-N-dimethylpyrrolidiniumhalogenide und des Bromtropanmethylammoniumbromids durch Reduktion, die Willstätter bei seinen Arbeiten über Tropaalkaloide entdeckt hat.

Experimentelles.

A. Chinolin.

Reduktion des N-Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorids zum o-Propyldimethylanilin,



Tetrahydrochinolin methyliert man zweckmäßig wie folgt: Man mischt 20 g Tetrahydrochinolin, 43 g Jodmethyl, 25 Methylalkohol und 8 g Natriummethylat. Das Gemisch erwärmt sich langsam, ohne ins Sieden zu geraten, färbt sich rot und setzt allmählich einen sehr kompakten weißen Krystallkuchen ab. Man bringt nach 24 Stunden zur Trockne, entfernt aus dem Rückstande das Jodnatrium durch Aceton, löst ihn in Wasser und entzieht der Lösung durch Schütteln mit Bariumcarbonat und Äther ein wenig *Methyltetrahydrochinolin.*[1]) Den Ab-

[1]) Zum Vergleich mit dem Aufspaltungsprodukte, das bei der späteren Reduktion entsteht, wurde das *Chloroplatinat* des *Methyltetrahydrochinolins* hergestellt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert aus alkoholischer Salzsäure in bräunlich orangefarbenen Schollen, die sich bei 189° zersetzen. Das nicht umkrystallisierte Salz zersetzt sich bei 187°. 0,1449 g, bei 105° getrocknet, hinterließen beim Glühen 0,0407 g Pt = 28,09 Proz. Ber. für $C_{20}H_{28}N_2Cl_6Pt$ 27,70 Proz.

dampfrückstand der filtrierten wäßrigen Lösung krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so reines *Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid.*

0,4105 g gaben 0,3343 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{16}NJ$	Gef.
J	43,91	44,02

Dieses Jodid ist nach Reagensglasversuchen in wäßriger Lösung gegen Natriumamalgam beständig, während das Chlorid verändert wird. Man führt daher die Gesamtmenge des Jodids mit Chlorsilber in das Chlorid über und versetzt die möglichst konz. wäßrige Lösung auf dem Wasserbade innerhalb 8 Stunden mit etwa 200 g 5 prozentigem Natriumamalgam (d. i. ungefähr dem Doppelten der theoretisch nötigen Menge); hin und wieder schüttelt man um. Als Reaktionsgefäß benutzt man schräg gestellte Fraktionierkolben, über deren schräg nach oben gerichtetes Ablaufrohr ein Kühler geschoben und deren gleichfalls schräg nach oben gerichtetes Einfüllrohr mit Stopfen verschließbar ist und das Natriumamalgam bequem einzuführen gestattet. Eine Vorlage mit Säure zur Aufnahme flüchtiger Basen ist in diesem Falle unnötig. Die Lösung des quartären Ammoniumchlorids färbt sich, wenn die ersten Anteile Natriumamalgam zugesetzt werden, einen Augenblick schwarz trübt sich dann grau, bald milchigweiß, und scheidet darauf nach oben o-Propyldimethylanilin als zusammenhängende gelbliche Schicht ab. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß diese Schicht sich nicht weiter vermehrt. Die im Scheidetrichter abgetrennte und ausgeätherte wäßrige Schicht darf nach dem Neutralisieren mit Salzsäure beim Eindampfen nur Chlornatrium zurücklassen, aber an absoluten Alkohol kein unverändertes Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid abgeben. Die ätherischen Auszüge werden über Pottasche getrocknet und hinterlassen beim Abdestillieren des Äthers

o-Propyldimethylanilin,
$CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Anilinartig riechendes farbloses Öl, das sich beim Aufbewahren langsam gelblichrot färbt. Siedep.$_{733}$ 228 bis 229°.

0,2791 g gaben 0,8272 CO_2 und 0,2397 H_2O.
0,3032 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}N$	Gef.
C	80,91	80,83
H	10,5	9,61
N	8,59	9,0

Das *Pikrat* ist in Wasser mäßig schwer löslich und scheidet sich daraus meist ölig ab; aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, kann man es jedoch auf Zusatz von Wasser in Nadeln erhalten. Es schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 89—91°, nach häufigem Umkrystallisieren konstant bei 99°.

Das *Chloraurat* fällt als blutroter öliger Niederschlag aus und zersetzt sich, wenn man es erwärmt oder stehen läßt. Auch das *Chloroplatinat* fällt zunächst ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch, Schmelzp. 149°. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert es, soweit es sich nicht zersetzt, in hellorangefarbenen Drusen. Schmelzp. 152°.

I. 0,2956 g nicht umkrystallisiertes Salz gaben 0,0796 Pt.
II. 0,3058 g umkrystallisiertes Salz gaben 0,0813 Pt.
III. 0,2981 g „ „ „ 0,0788 Pt.

	Ber. für $C_{22}H_{36}N_2Cl_6Pt$	Gef. I	II	III
Pt	26,49	26,93	26,59	26,43

Versetzt man die ätherische Lösung der freien Base, nachdem sie über Ätzkali getrocknet ist, mit überschüssigem Jodmethyl, so scheidet sich das entsprechende *Jodmethylat* in kurzer Zeit als feinkrystallinischer Niederschlag ab. Schmelzp. 178°. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen breiten Nadeln vom Schmelzp. 179°. Als quartäres Ammoniumjodid ist es gegen wäßrige Sodalösung und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

I. 0,3353 g gaben 0,2572 AgJ.

II. 0,2273 g „ , nach Dennstedt mit vorgelegten Silber- und Bleisuperoxydschiffchen verbrannt, 0,3964 CO_2, 0,1410 H_2O und 0,0947 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_{20}NJ$	Gef. I	Gef. II
J	41,60	41,46	41,65
C	47,21	—	47,56
H	6,61	—	6,94

Das zugehörige *Chloraurat* ist in kaltem Wasser etwa 1:200 löslich und fällt auf Zusatz von Goldchloridlösung zu einer wäßrigen Lösung des mit Chlorsilber umgesetzten Jodmethylates körnig aus. Aus salzsäurehaltigem 50 prozentigem Alkohol krystallisiert es in hellgoldgelben seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 179°; in salzsäurehaltigem 96 prozentigem Alkohol ist es sehr leicht löslich.

0,2672 g gaben 0,1011 Au.

	Ber. für $C_{12}H_{20}NCl_4Au$	Gef.
Au	37,84	37,84

Das zugehörige *Chloroplatinat* ist in kaltem Wasser 1:100, in heißem beträchtlich leichter löslich und krystallisiert daraus in orangeroten Nadeln, die meist fiederblattähnlich gruppiert sind und bei 223° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie von 220° an gesintert sind.

0,2316 g gaben 0,0593 Pt.

	Ber. für $C_{24}H_{40}N_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	25,54	25,60

Bei sämtlichen krystallisierenden Derivaten des tertiären Amins aus Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid sind die Mutterlaugen aufgearbeitet worden, ohne Nebenprodukte der Aufspaltung zu geben.

Abgesehen von der Entstehung und den Analysen sind folgende Reaktionen beweisend, daß das obige Aufspaltungsprodukt des Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorids in der Tat *o-Propyldimethylanilin* ist:

Dimethylanilinfunktion: Das tertiäre Amin gibt mit Benzaldehyd und Chlorzink schwache, nach Zusatz von

Essigsäure und Bleisuperoxyd intensive Grünfärbung (Malachitgrün), in schwefelsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr verdünnter Natriumnitritlösung leuchtende Rotfärbung (Nitrosoreaktion), mit schwachen Oxydationsmitteln Tiefrot- bis Lilafärbung (Methylviolettreaktion), mit Calciumhypochloritlösung, sowie mit wenig Bromwasser leuchtende Rotfärbung; auf Zusatz von mehr Bromwasser scheidet die dunkelrote Lösung einen gelbroten Niederschlag ab, wobei sich die Farbe nach gelb hin aufhellt. Frisch destilliertes Dimethylanilin verhält sich analog.

Gesättigte Seitenkette. Bei der Reduktion mit Palladium und Wasserstoff nach Paal-Fokin nahm das tertiäre Amin keinen Wasserstoff auf:

Eine Lösung von 1 g Amin in 150 ccm 96 prozentigem Alkohol wurde mit 2,5 ccm 1 prozentiger Gummiarabicumlösung und 3 ccm $1^1/_2$ prozentiger Palladiumchlorürlösung gemischt, im Druckapparate unter 1 kg/qcm Wasserstoffüberdruck gesetzt und eine Stunde lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Als das Manometer während dieser Zeit keine Druckveränderung zeigte — für eine Doppelbindung in der Seitenkette hätten etwa 140 ccm Wasserstoff aufgenommen werden müssen —, wurde der Überdruck auf 1,5 kg/qcm erhöht. Jedoch auch jetzt wurde, als eine weitere Stunde lang geschüttelt wurde, kein Wasserstoff verbraucht.

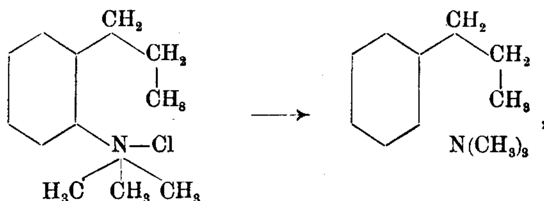
Das so behandelte Amin war unverändert, denn es lieferte das gleiche Pikrat, Chloroplatinat und Jodmethylat wie das ursprüngliche.

Die üblichen Reaktionen auf Äthylenbindung mit Kaliumpermanganat oder Brom fallen bei dem vorliegenden tertiären Amin positiv aus. Da jedoch Dimethylanilin unter den gleichen Bedingungen dieselben Reaktionen zeigt, ist das eine Folge der Dimethylanilinfunktion und nicht einer etwaigen ungesättigten Seitenkette. Gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung sind die Chlormethylate sowohl des tertiären Amins aus Tetra-

hydrochinolin wie des Dimethylanilins bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Nach diesen Ergebnissen erschien es unnötig, zum Vergleiche mit dem tertiären Amin aus Tetrahydrochinolin das bisher unbekannte o-Propyldimethylanilin auf anderem Wege herzustellen, obwohl die Synthese ohne Schwierigkeiten nach bekannten Methoden vom o-Nitro-propylbenzol oder vom o-Dimethylaminobenzaldehyd aus gelingen dürfte.

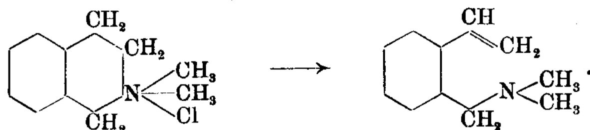
Um in der Tetrahydrochinolinreihe den Stickstoff ähnlich so durch Reduktion vollständig herauszuschälen:



wie das im folgenden Abschnitte für die Tetrahydroisochinolinreihe beschrieben ist, dürfte die Reduktion der entsprechenden Ammoniumverbindung mit Natriumamalgam und Wasser keinen Erfolg haben, vgl. die Einleitung; dagegen wird voraussichtlich Elektrolyse mit hoher Überspannung nach B. Emmert[1]) zum Ziele führen.

B. Isochinolin.

I. o-Vinylbenzyldimethylamin aus N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumchlorid,



Man bereitet nach Freund[2]) *Isochinolinjodmethylat* und reduziert dies nach Bamberger und Dieckmann[3])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1507 (1909); **45**, 430 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1746 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1208 (1893).

mit Natrium und absolutem Alkohol, der durch Calcium völlig entwässert ist, zum *N-Methyltetrahydroisochinolin*. Dieses siedet unter gewöhnlichem Drucke, wie schon Ferratini[1]) angibt, bei 232° und nicht, wie Wedekind und Oechslen[2]) fanden, bei 212°. Das noch nicht beschriebene *Chloraurat des N-Methyltetrahydroisochinolins* krystallisiert gut aus Wasser und schmilzt bei 136°.

0,2085 g gaben 0,0841 Au.

	Ber. für $C_{10}H_{14}NCl_4Au$	Gef.
Au	40,48	40,34

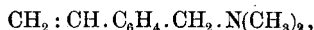
N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid, das man zweckmäßig aus den Komponenten in benzolischer Lösung bereitet, schmilzt, wie auch Wedekind und Oechslen angeben, bei 189°.

0,3432 g gaben 0,2792 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{16}NJ$	Gef.
J	43,91	43,97

Mit Chlorsilber verwandelt man das Jodid in das hygroskopische Chlorid und behandelt dieses in möglichst konz. wäßriger Lösung auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam; die Apparatur und die Mengenverhältnisse sind dieselben wie bei der Aufspaltung der entsprechenden Chinolinverbindung. Die Lösung färbt sich auch in diesem Falle ganz zu Anfang schwarz. Bald aber verwandelt sich die Färbung in gelblich-milchige Trübung, und diese scheidet sich als Öl nach oben ab. Wenn sich auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam die Ölschicht nicht mehr verstärkt, nimmt man das

o-Vinylbenzyldimethylamin (*o-Vinylphenylcarbindimethylamin*),



$$CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_2,$$

mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung über Pottasche. Das tertiäre Amin bildet eine farblose benzylaminartig riechende Flüssigkeit, die auch bei jahrelangem Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren

[1]) Gazz. chim. ital. **23**, II, 410 (1893).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3987 (1901).

farblos bleibt; Siedep._{754} 216—218° (Faden ganz im D.). Die Elementaranalyse gab keine befriedigenden Werte, zum Beispiel:

0,1836 g gaben 0,5419 CO_2 und 0,1792 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gef.
C	81,9	80,5
H	9,4	10,9

Jedoch lassen die folgenden Derivate keinen Zweifel darüber, daß das Aufspaltungsprodukt zur Hauptsache aus o-Vinylbenzyldimethylamin besteht.

Das *Pikrat* scheidet sich fast stets ölig aus und verwandelt sich erst bei wochenlangem Verweilen in der Mutterlauge oder nach dem Impfen mit einem verwandten Pikrate in gelbe Nadeln, die unscharf über 100° schmelzen.

Das *Chloraurat* ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich sogleich krystallinisch ab, wenn man eine salzsaure Lösung des tertiären Amins mit Goldchlorid versetzt. Der Schmelzpunkt erhöht sich durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser von 112 bis 115° auf 135°, das umkrystallisierte Salz bildet goldgelbe Blättchen.

0,2178 g gaben 0,0854 Au.

	Ber. für $C_{11}H_{16}NCl_4Au$	Gef.
Au	39,35	39,21

Das *Jodmethylat* scheidet sich in weißen Blättchen aus, wenn man eine Lösung des tertiären Amins in absolutem Äther einige Stunden mit überschüssigem Jodmethyl stehen läßt. In siedendem Alkohol ist es etwa 1:20, in kaltem viel weniger löslich; es krystallisiert daraus in schönen Nadeln vom Schmelzp. 199°. Gegen Alkalien erweist es sich als quartäre Ammoniumverbindung.

I. 0,1962 g gaben 0,1517 AgJ.
II. 0,2561 g ,, 0,1978 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_{18}NJ$	Gef. I	Gef. II
J	41.88	41,79	41,75

Das zugehörige *Pikrat* krystallisiert leicht aus Wasser, in dem es mäßig schwer löslich ist, in Schuppen und Blättchen vom Schmelzp. 154°, nicht umkrystallisiert schmilzt es bei 148—150°.

Das *Chloraurat* der quartären Ammoniumverbindung fällt zunächst ölig aus, aus salzsäurehaltigem Alkohol scheidet es sich jedoch in glänzenden tiefgelben Nadeln und in tröpfchenförmigen Drusen ab. Es schmilzt ohne scharfen Schmelzpunkt zwischen 120 und 140°.

0,1060 g gaben 0,0405 Au.

	Ber. für $C_{12}H_{18}NCl_4Au$	Gef.
Au	38,28	38,21

Das *Chloroplatinat* ist wie das Chloraurat in Wasser schwer löslich, selbst von heißem salzsäurehaltigem Alkohol wird es nur wenig gelöst. Es zersetzt sich unter Schwärzung bei 235°.

0,3268 g gaben 0,0839 Pt.

	Ber. für $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	25,67	25,67

Das tertiäre Amin ist ebenso wie sein Chlormethylat gegen Brom und Kaliumpermanganat unbeständig. Um es als o-Vinylbenzyldimethylamin zu identifizieren, habe ich *N*-Dimethyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd nach Hofmann aufgespalten, da leider die dürftigen Angaben Ferratinis[1]) darüber eine sichere Entscheidung nicht gestatten.

II. o-Vinylbenzyldimethylamin aus N-Dimethyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd.

Nach Ferratini soll sich *N*-Dimethyltetrahydroisochinoliumjodid bei der Destillation mit wenig Wasser und Ätzkali in der Hauptsache zu o-Vinylbenzyldimethylamin aufspalten, dessen Konstitution er aus Analogieschlüssen folgert, und außerdem etwas *N*-Methyltetrahydroisochinolin zurückbilden. Ich erhielt bei der Destillation einer konz. wäßrigen Lösung von *N*-Dimethyltetra-

[1]) Gazz. chim. ital. 22, II, 428 (1892) und 23, II, 409 (1893).

hydroisochinoliniumhydroxyd o-Vinylbenzyldimethylamin und kein *N*-Methyltetrahydroisochinolin, das sich nicht gut übersehen läßt, da sein Chloroplatinat schwerer löslich ist als das der *des*-Base.

20 g reines *N*-Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid werden in wäßriger Lösung mit Silberoxyd entjodet, die filtrierte Lösung wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der jedoch kaum etwas aufnimmt, und dann auf einem Baboblech destilliert. Solange die Lösung verdünnt ist, geht außer Wasser nur wenig *des*-Base über, die Spaltung setzt erst kräftig ein, wenn fast alles Wasser abdestilliert ist. Der geringe Rückstand wird wiederholt mit 5—10 ccm Wasser bis fast zur Trockne destilliert; im Kolben verbleibt schließlich nur ein wenig Silber. Etwa die Hälfte der wie üblich isolierten *des*-Base geht unter 742 mm bei 218—219° über, der Rest verharzt während der Destillation zu einer zähen bräunlichen durchsichtigen Masse, so daß die Ausbeute nur 7 g beträgt.

Die Derivate stimmten im wesentlichen mit denen des o-Vinylbenzyldimethylamins aus *N*-Dimethyltetrahydroisochinoliniumchlorid überein, waren jedoch einheitlich und zeigten zum Teil höhere Schmelzpunkte: *Pikrat* 105°, *Chloraurat* 165°, *Chloroplatinat* 184°. Das Chloroplatinat bläht sich beim Schmelzen etwas auf und bleibt zunächst rot gefärbt, bei wenig höherer Temperatur färbt es sich vorübergehend tiefblau, indem sich ein öliger blauer Körper bildet, dann tritt sogleich lebhafte Zersetzung ein, und es färbt sich schwarzbraun. Der Platingehalt von drei zusammengehörigen Krystallfraktionen wurde zu 26,31, 26,02, 26,70 Proz. gefunden; für das Chloroplatinat des o-Vinylbenzyldimethylamins $C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt$ berechnen sich 26,66 Proz., für das des Methyltetrahydroisochinolins $C_{20}H_{28}N_2Cl_6Pt$ 27,70 Proz.

Das *Jodmethylat* stimmte auch im Schmelzp. 199° und bei der Mischprobe genau mit dem S. 99 beschriebenen überein; aus 6,4 g *des*-Base wurde ausschließlich

dieses Jodmethylat gewonnen, nicht auch das des *N*-Methyltetrahydroisochinolins vom Schmelzp. 189°.

0,2316 g gaben 0,1748 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_{18}NJ$	Gef.
J	41,88	41,64

Das zugehörige *Chloraurat* ist in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in goldgelben Schuppen vom Schmelzp. 171—172°, zersetzt sich aber beim Umkrystallisieren in geringem Grade.

0,2997 g gaben 0,1148 Au.

	Ber. für $C_{12}H_{18}NCl_4Au$	Gef.
Au	38,28	38,30

Das entsprechende *Pikrat* der quartären Ammoniumverbindung krystallisiert aus Wasser in feinen einheitlichen Nadeln vom Schmelzp. 165°.

Das *Chloroplatinat* stimmte in seinen Eigenschaften wieder völlig mit dem S. 100 beschriebenen überein, Zersetzungsp. 235°.

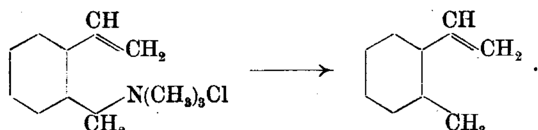
0,1824 g gaben 0,0466 Pt.

	Ber. für $C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	25,67	25,55

Sowohl bei der Spaltung mit Natriumamalgam wie bei der Spaltung nach Hofmann entsteht somit in der Tetrahydroisochinolinreihe aus den quartären Ammoniumverbindungen dieselbe ungesättigte *des*-Base, nur ist sie im ersteren Falle weniger rein, vielleicht mit etwas Hydro-*des*-Base verunreinigt, und man wird bei Isochinolinbasen für die erste Stufe des Abbaus, die Ringöffnung, die alte Hofmannsche Methode beibehalten. Die zweite Stufe läßt sich hier jedoch, falls auf der ersten die Kohlenstoff-Stickstoffbindung zum β-Kohlenstoffatom hin gelöst wurde, nicht durch Spaltung des ungesättigten Ammoniumhydroxyds nach Hofmann, wohl aber durch alkalische Reduktion der Kohlenstoffstickstoffbindung zum α-Kohlenstoffatom hin erreichen, die hier, wie bei

Benzylammoniumverbindungen im allgemeinen, sehr glatt verläuft:

III. *o-Methylstyrol aus o-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid.*



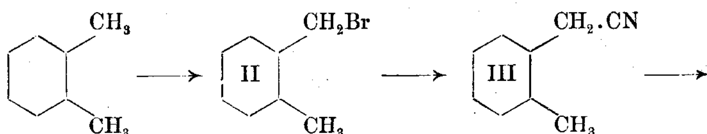
6 g o-Vinylbenzyldimethylamin wurden über das Jodmethylat in das Chlormethylat übergeführt und dieses, in etwa 30 ccm Wasser gelöst, bei Wasserbadtemperatur unter Rückflußkühlung mit etwa 80 g 5prozentigem Natriumamalgam behandelt. Gleich beim Zusatze der ersten Amalgamteile verbreitete sich Geruch nach Trimethylamin, und aus der Lösung schied sich Kohlenwasserstoff als Öl ab. Das Trimethylamin wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen, der Kohlenwasserstoff mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Er siedet unter 746 mm Druck bei 168°. Bei der Destillation polymerisiert er sich zum Teil zu einer gelblichen, kautschukähnlichen Masse, und auch das Übergegangene verwandelt sich in zugeschmolzenen Glasröhren innerhalb einiger Tage in einen wasserhellen Kautschuk.

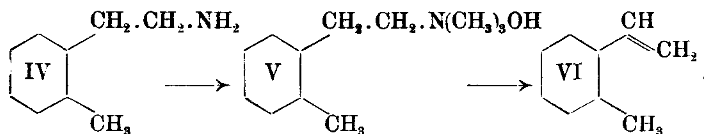
Zur Elementaranalyse wurde das polymerisierte Destillat benutzt. Sie erfordert wie die des Kautschuks Vorsicht, man verbrennt zweckmäßig nach Dennstedt im porösen Porzellanschiffchen.

0,1207 g gaben 0,4029 CO_2 und 0,0914 H_2O.

	Ber. für C_9H_{10}	Gef.
C	91,46	91,04
H	8,54	8,47

IV. *o-Methylstyrol aus o-Xylol,*





Um die Konstitution der obigen Abbauprodukte des Isochinolins sicher zu stellen, habe ich das Endglied, das noch nicht bekannte o-Methylstyrol, synthetisch aufgebaut; es erwies sich als völlig identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Isochinolin. Dabei habe ich einen Weg gewählt, der über das bisher unbekannte erschöpfend methylierte o-Toläthylamin (V) führte. Dieses hätte mit dem Methylierungsprodukt des tertiären Amins identisch sein müssen, das aus *N*-Dimethyltetrahydroisochinolinium-chlorid bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser entstünde, wenn sich das Isochinolinderivat hierbei wie ein Benzylamin und nicht wie ein Phenäthylamin aufspaltete, vgl. die Einleitung. Die beiden quartären Ammoniumverbindungen sind jedoch verschieden voneinander.

Aus käuflichem o-Xylol (I) bereitet man nach Atkinson und Thorpe[1]) das heftig zu Tränen reizende *o-Xylylbromid* (*1^1-Bromxylol*) (II), dessen Siedepunkt unter 761 mm Druck bei 223—224° liegt (Faden ganz im Dampf). Dabei regelt man den Bromzutritt aus einem Scheidetrichter so, daß das Brom in der Ablaufröhre verdampft und sich der Dampf in breitem Bande mit den Dämpfen des siedenden o-Xylols mischt. o-Xylylbromid führt man dann wie folgt in *o-Xylylcyanid (o-Tolylacetonitril)* (III) über: Zu einer erwärmten Lösung von 60 g 99 prozentigem Cyankalium in 55 g Wasser gibt man aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 100 g o-Xylylbromid in 100 g 95 prozentigem Alkohol. Dabei färbt sich das Gemisch braun und stößt deutlichen Isonitrilgeruch aus. Man erhitzt 3—4 Stunden am Rückflußkühler zu gelindem Sieden, gießt nach dem Erkalten die braune

[1]) Journ. chem. Soc. **91**, II, 1695 (1907).

Lösung durch einen Wattebausch von den festen Ausscheidungen ab, spült mit etwas Alkohol nach, destilliert den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung sorgfältig über Chlorcalcium und fraktioniert schließlich zweimal, indem man zuletzt die zwischen 240 und 255° siedenden Anteile als rohes o-Tolylacetonitril auffängt.

Dieses kann man ohne weitere Reinigung auf *o-Toläthylamin* (IV) verarbeiten, indem man z. B. 35 g davon in 400 g absolutem Alkohol löst, der durch wochenlanges Stehen über Calciumspänen völlig entwässert ist, am Rückflußkühler, der durch ein weites Gabelrohr an den Kolben angeschlossen ist, zum Sieden erhitzt und durch das freie verschließbare Ende des Gabelrohres so schnell 25 g Natriumscheiben zusetzt, als die Heftigkeit der Reaktion es zuläßt. Dabei entweicht durch den Kühler außer Wasserstoff reichlich Ammoniak. Wenn sich alles Natrium gelöst hat, destilliert man den Alkohol ab, wobei man alkoholische Salzsäure vorlegt; das Destillat enthält etwa 2 g festes Chlorammon, das abfiltriert wird, und etwa 2 g gelöstes o-Toläthylaminchlorhydrat. Den Rückstand destilliert man mit Wasserdämpfen in wäßrige Salzsäure und erhält so weitere 23 g Toläthylaminchlorhydrat, so daß die Gesamtausbeute etwa 60 Proz. beträgt. Der alkalische Rückstand von der Wasserdampfdestillation scheidet beim Ansäuern mit Schwefelsäure etwa 12 g nahezu reine o-Tolylessigsäure aus.[1])

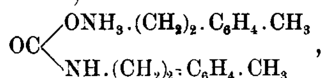
Freies *o-Toläthylamin* (*1-Methyl-2*-[*β-amidoäthyl*]*benzol*), $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2$, ist ziemlich beträchtlich in Wasser löslich; man muß daher, um es aus dem Chlorhydrat herzustellen, möglichst konzentrierte wäßrige Lösungen des Chlorhydrates mit festem Ätzkali versetzen und wiederholt ausäthern. Das freie Amin bildet eine

---

[1]) In derselben Reaktionsfolge hat bereits E. Blumenfeld aus o-Xylol o-Toläthylamin hergestellt, vgl. Zentralbl. **1907**, I, 1788. Die Originalabhandlung war mir nicht zugänglich.

wasserhelle, charakteristisch aminartig riechende Flüssigkeit, Siedep.$_{753}$ 227° (Faden ganz im Dampf), die aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich damit zu einem schneeweißen schuppig-krystallinischen Carbamat vereinigt.

Dieses *Carbamat*,



$$OC\begin{cases} ONH_3.(CH_2)_2.C_6H_4.CH_3 \\ NH.(CH_2)_2.C_6H_4.CH_3 \end{cases},$$

ist in Wasser wenig löslich und eignet sich gut zur Reinigung, Aufbewahrung und Dosierung des o-Toläthylamins. Man erhält es, indem man eine wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Natriumbicarbonat, oder selbst mit Sodalösung schüttelt; in letzterem Falle scheidet sich zwar zunächst ein Öl ab, gibt man aber dann Äther zu und schüttelt von neuem, so verwandelt es sich in weiße, seidenglänzende Schuppen des *o-toläthylcarbaminsauren o-Toläthylamins*, Schmelzp. 111°; etwaige Verunreinigungen des salzsauren Toläthylamins bleiben in der wäßrigen oder ätherischen Phase gelöst. Aus Alkohol krystallisiert das Carbamat in glashellen achteckigen Platten.

0,6291 g Carbamat neutralisierten 39,9 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure gegen Methylorange, enthielten also 86,09 Proz. Toläthylamin; für $C_{19}H_{28}O_2N_2$ berechnen sich 86,32 Proz. Toläthylamin.

Das *Chlorhydrat* krystallisiert aus Wasser in großen borsäureähnlichen Schuppen mit 3 Mol. Krystallwasser, schmilzt bei 78° im Krystallwasser und gibt es schon bei 85° ab; das wasserfreie Chlorhydrat sintert etwa von 210° an und schmilzt bei 227° anscheinend ohne Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

0,2336 g wasserfreie Substanz gaben 0,1957 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{14}NCl$	Gef.
Cl	20,55	20,72

Das *Chloraurat* ist in salzsäurehaltigem Wasser unschwer löslich und krystallisiert daraus je nach der Ausscheidungstemperatur mit verschiedenem Gehalte an Krystallwasser. Aus gesättigten siedendheißen Lösungen

scheidet es sich beim Abkühlen in zarten, hellgoldgelben Blättchen mit 3 Mol. Wasser ab, Schmelzp. 95°, wasserfrei etwa 150°: aus Lösungen, die bei etwa 40° gesättigt sind, in kompakten tiefroten Nadeln und Platten mit 1 Mol. Wasser. Schmelzpunkt unscharf etwa 150°, Zersetzungspunkt etwa 195°.

I. 0,2247 g wasserfreie Substanz gaben 0,0932 Au.
II. 0,2025 g „ „ „ 0,0838 Au.

	Ber. für $C_9H_{14}NCl_4Au$	Gef. I	Gef. II
Au	41,41	41,48	41,38

Das *Chloroplatinat* ist in Wasser weit schwerer löslich als das Chloraurat und krystallisiert daraus wasserfrei in hellgelben bis orangefarbenen Blättchen, die sich bei etwa 253° unter Schwärzung zersetzen.

I. 0,1994 g gaben 0,0577 Pt.
II. 0,0739 g „ 0,0211 Pt.

	Ber. für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$	Gef. I	Gef. II
Pt	28,70	28,94	28,55

Das *Pikrat* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in langen goldgelben Nadeln, die bei 177° schmelzen.

o-Toläthyltrimethylammonium,



$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3X$ (Formel V).

6,3 g (1 Mol) o-Toläthylcarbamat reagieren, in 50 g absolutem Methylalkohol gelöst, nicht mit 20 g (etwa 3 Mol) Jodmethyl. Fügt man jedoch eine Lösung von 1,84 g (2 Mol) Natrium in absolutem Methylalkohol zu, so erwärmt sich das Gemisch, ohne ins Sieden zu geraten. Man beendigt die Reaktion durch 2 stündiges Erhitzen am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet sich fast die Gesamtmenge (11 g) des quartären Ammoniumjodids in kompakten weißen Säulen aus. Es ist in Wasser von Zimmertemperatur etwa 1:50, in Methyl- und Äthylalkohol weit schwerer löslich, und krystallisiert ausgezeichnet aus den drei Lösungsmitteln. Schmelzp. 250°.

0,2566 g gaben 0,1990 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_{20}NJ$	Gef.
J	41,60	41,92

Das *Pikrat* fällt sogleich krystallinisch aus. In siedendem Wasser ist es etwa 1:100 löslich und krystallisiert daraus in tief orangegelben Nadeln von mehreren Zentimetern Länge, selbst wenn das Volum der Lösung nur etwa 50 ccm beträgt. Schmelzp. 152,5°.

Das *Chloraurat* ist in siedendem Wasser etwa 1:300, in kaltem erheblich weniger löslich und krystallisiert daraus in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 156°.

0,1531 g gaben 0,0585 Au.

	Ber. für $C_{12}H_{20}NCl_4Au$	Gef.
Au	38,13	38,21

Das *Chloroplatinat* ist in siedendem Wasser etwa 1:80 löslich und krystallisiert beim Abkühlen in schönen orangefarbenen breiten Nadeln, die sich bei 244° zunächst ohne Schwärzung zersetzen.

0,2417 g gaben 0,0620 Pt.

	Ber. für $C_{24}H_{40}N_2Cl_6Pt$	Gef.
Pt	25,54	25,65

o-Methylstyrol aus o-Toläthyltrimethylammoniumhydroxyd.

Erhitzt man 7 g o-Toläthylammoniumjodid mit 30 g 33 prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade, so löst sich das Jodid nicht auf, und es entwickelt sich nur ein schwacher Geruch nach Trimethylamin. Destilliert man dann über freier Flamme die Hauptmenge des Wassers ab, so wird das Jodid zum Schlusse lebhaft angegriffen und spaltet sich in Trimethylamin und o-Methylstyrol, die beide überdestillieren. Nachdem man den Rückstand dreimal mit je 5 ccm Wasser versetzt und von neuem destilliert hat, bis nichts mehr übergeht, sind die Spaltprodukte vollständig übergetrieben. Beim Destillieren des so gewonnenen o-Methylstyrols polymerisiert sich etwa die Hälfte unter lebhaftem Aufschäumen zu einer gelblichen kautschukähnlichen Masse, so daß die Aus-

beute an destilliertem Kohlenwasserstoff nur 1,7 g beträgt. Siedep.$_{752\,mm}$ 169°.

0,1477 g gaben 0,4937 CO_2 und 0,1119 H_2O.

	Ber. für C_9H_{10}	Gef.
C	91,46	91,16
H	8,54	8,48

Der Geruch des Destillates ist eigenartig; er erinnert mehr an Xylol als an Styrol. Der Kohlenwasserstoff ist völlig farblos und bleibt es, auch wenn er sich nach einigen Tagen im zugeschmolzenen Rohr freiwillig zu einem durchsichtigen Kautschuk polymerisiert hat. In Tetrachlorkohlenstofflösung nimmt o-Methylstyrol bei 0° reichlich Brom auf. Läßt man das Lösungsmittel bei gelinder Wärme oder freiwillig verdunsten, so hinterbleibt ein farbloses, gegen Lackmus neutrales, bromhaltiges Öl, das bei — 80° zwar zu einem farblosen Glase erstarrt, aber nicht krystallinisch und bei der Rückkehr zu gewöhnlicher Temperatur weit unter 0° firnisartig und dann wieder ölig wird. Beim Kochen mit Wasser spaltet das bromierte Produkt beträchtliche Mengen Bromwasserstoff ab. Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Kaliumpermanganat in Wasser oder Eisessig zu o-Methylbenzoesäure zu oxydieren, waren erfolglos, jedoch ist auch ohnedies die Konstitution des o-Methylstyrols durch die zweifache Darstellung, aus Isochinolin und aus o-Xylol, sichergestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im pharmazeutischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig begonnen und im chemischen Universitätslaboratorium zu Straßburg fortgesetzt und beendet. Herrn Prof. Dr. J. Thiele bin ich für wertvolle Ratschläge zu bestem Danke verpflichtet.

(Geschlossen den 19. Juli 1912.)

Isomerieerscheinungen bei einigen ungesättigten Lactonsäuren;

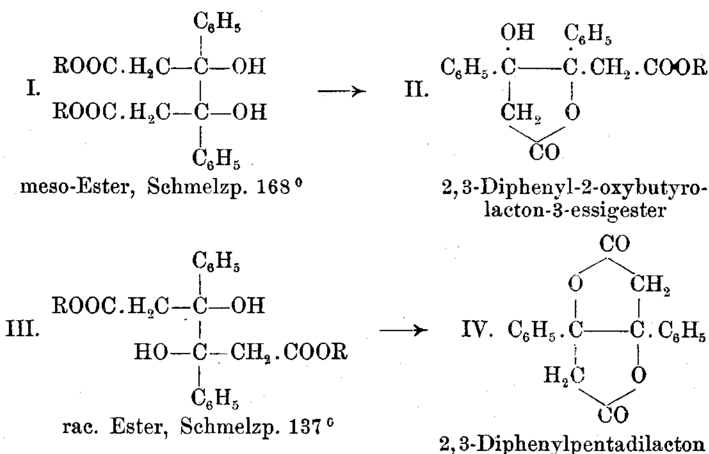
von *Erich Beschke*.

(Mitbearbeitet von *Georg Köhres* und *Ludwig Stoll*.)

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen (Prof. Naumann.)]

(Eingelaufen am 6. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit M. Winograd-Finkel und G. Köhres gezeigt[1]), daß bei der Einwirkung von Bromessigester und Zink auf Benzil sich die beiden isomeren β,β'-Dioxy-β,β'-diphenyladipinsäureester bilden, die in dem gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die meso-Weinsäure und die Traubensäure.



meso-Ester, Schmelzp. 168°

2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester

rac. Ester, Schmelzp. 137°

2,3-Diphenylpentadilacton

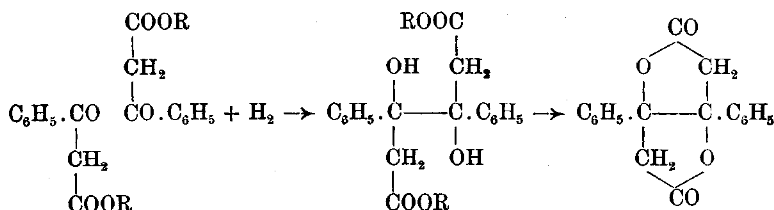
Die angegebenen Formeln stützen sich auf die Beobachtungen, daß der bei 168° schmelzende meso-Ester (I) unter dem Einfluß von Säuren 1 Mol. Alkohol abspaltet und in den Ester der Oxybutyrolactonessigsäure (II)

---

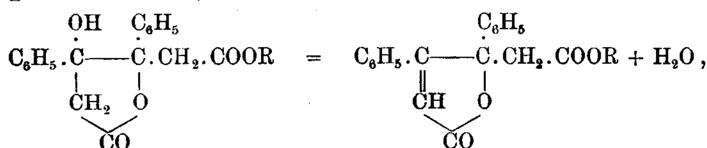
[1]) Diese Annalen **384**, 143 (1911).

übergeht, während der isomere rac. Ester vom Schmelzpunkt 137° (III) unter den gleichen Bedingungen 2 Mol. Alkohol verliert und in ein Dilacton (IV) umgewandelt wird.

Dieses Diphenylpentadilacton haben wir jetzt noch auf einem ganz anderen Wege gewinnen können, nämlich durch Reduktion des Benzoylessigesters. Ebenso wie Genvresse[1]) bei der Reduktion der Glyoxylsäure mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung nur die Traubensäure und nicht die meso-Weinsäure erhielt, konnten wir unter den Reduktionsprodukten des Benzoylessigesters nur das Dilacton als Umwandlungsprodukt des zuerst entstandenen rac. Esters, aber nie den meso-Ester auffinden.



Wie bereits früher erwähnt wurde[2]), kann der oben genannte Oxybutyrolactonessigester durch Wasserabspaltung leicht in den Diphenylcrotonlactonessigester übergeführt werden,



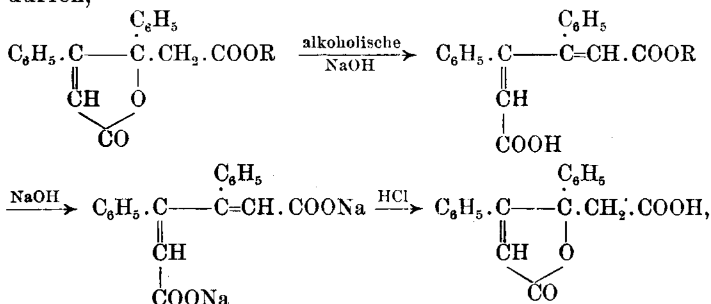
Δ_1-2, 3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester

der durch alkoholisches Alkali zunächst zu dem isomeren Monoäthylester der Diphenylmukonsäure umgelagert wird und bei weiterer Verseifung das gut krystallisierende Na-Salz der Diphenylmukonsäure liefert. Diese Säure ist nur in Form ihrer Salze beständig und geht beim Freimachen daraus sofort in eine isomere einbasische

[1]) Compt. rend. **114**, 555 (1892).

[2]) a. a. O.

ungesättigte Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ über. Wir glaubten damals die dem Ausgangsester entsprechende Diphenylcrotonlactonessigsäure unter den Händen zu haben und den Vorgang durch folgende Formeln ausdrücken zu dürfen,

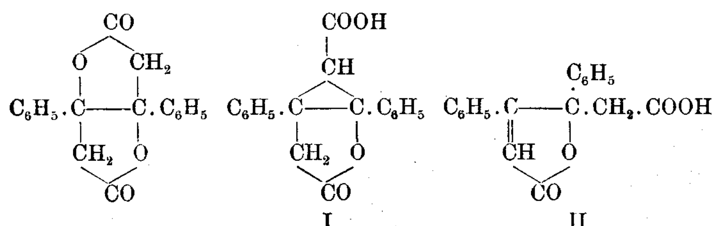


weil die Säure beim Verestern mit alkoholischer Salzsäure tatsächlich den Diphenylcrotonlactonessigester zurückliefert. Diese Ansicht ist jedoch irrig, denn führt man die Veresterung nicht in der angegebenen Weise, sondern durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl aus, wobei wohl eine Umlagerung ausgeschlossen ist, so entsteht an Stelle des bei 94° schmelzenden Esters der Diphenylcrotonlactonessigsäure ein neuer bei 73° schmelzender Ester. Auf der anderen Seite ist es uns auch gelungen eine zweite ungesättigte Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ zu gewinnen, die sowohl beim Verestern mit alkoholischer Salzsäure, als auch beim Umsetzen ihres Silbersalzes mit Jodäthyl den Diphenylcrotonlactonessigester liefert, und der deshalb die Konstitution der Diphenylcrotonlactonessigsäure zukommen muß. Die beiden isomeren ungesättigten einbasischen Lactonsäuren haben nicht nur den gleichen Schmelzpunkt, sondern auch in ihrer Krystallform und ihren Löslichkeitsverhältnissen sind sie sich äußerst ähnlich. Bevor jedoch auf die Art der Isomerie der beiden Säuren eingegangen wird, soll kurz ihre Gewinnung besprochen werden.

Erwärmt man das Diphenylpentadilacton mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Eisessig, dem einige

Tropfen Piperidin hinzugefügt sind, so geht es schnell in Lösung und beim Verdünnen mit Wasser fällt die dem Dilacton isomere Diphenylcrotonlactonessigsäure aus. Dieselbe Umlagerung erreicht man auch, wenn an Stelle des Piperidins Kalium- oder Zinkacetat verwendet wird; nur dauert dann die Umwandlung etwas länger.

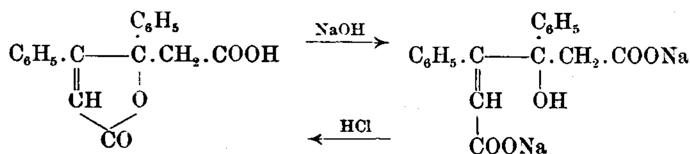
Da in dem Dilacton nur zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, die bei der Neubildung der Carboxylgruppe in Betracht kommen, so ist die Umlagerung auf zwei Möglichkeiten beschränkt.



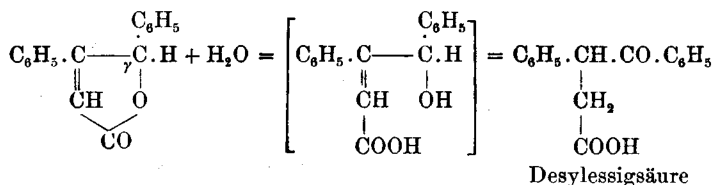
Der Übergang in ein Cyclopropanderivat hat von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich; und in der Tat steht die Fähigkeit dieser Säure leicht Wasserstoff zu addieren ebenso in Widerspruch mit einer derartigen Annahme, wie die Beobachtung, daß die Verbindung beim Verestern den bekannten Diphenylcrotonlactonessigester liefert.

Unter dem Einfluß alkoholischer Natronlauge wird bei der freien Säure, im Gegensatz zu ihrem Ester, der Lactonring unter Wasseraufnahme gesprengt und es entsteht das gut krystallisierende Na-Salz einer zweibasischen ungesättigten Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_5Na_2$. Die wäßrige Lösung dieses Salzes reagiert stark alkalisch, und neutralisiert man das freie Alkali von Zeit zu Zeit, so wird genau auf 1 Mol des Salzes 1 Mol Säure verbraucht. Die Lösung bleibt hierbei vollkommen klar und erst auf weiteren Säurezusatz scheidet sich die Lactonsäure unverändert wieder ab. Diese Beobachtung beweist zusammen mit den anderen

Tatsachen zur Genüge, daß der durch Umlagerung aus dem Dilacton entstandenen Säure die Formel der Diphenylcrotonlactonessigsäure zukommt.



Wie Thiele[1]) gezeigt hat, spalten sich die Δ^1-Crotonlactone allgemein nicht zu den ungesättigten Oxysäuren, sondern zu den isomeren gesättigten Ketonsäuren auf.



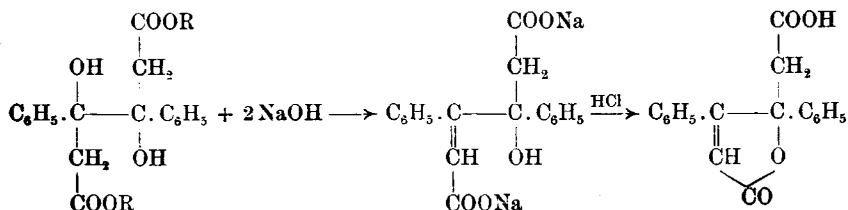
Werden jedoch die am γ-C-Atom befindlichen Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt, wodurch die Umlagerung in eine Ketonsäure unmöglich geworden ist, so sind nach Stobbe[2]) die Salze der ungesättigten Oxysäuren wohl beständig, aber in wäßriger Lösung zerfallen sie, wie auch in dem vorliegenden Falle, wieder in Alkali und Lacton.

Bei der alkalischen Verseifung des meso-Dioxydiphenyladipinsäureesters entsteht die relativ beständige meso-Dioxydiphenyladipinsäure. Im Gegensatz hierzu ist es uns nicht gelungen bei der Verseifung des rac. Esters die entsprechende zweibasische Dioxysäure zu erhalten. Selbst bei sehr vorsichtigem Verseifen wird stets 1 Mol. Wasser abgespalten, und man erhält das soeben beschriebene Na-Salz der ungesättigten 3,4-Dihydro-3-oxy-

---

[1]) Diese Annalen **319**, 144 (1901).
[2]) Diese Annalen **308**, 112 (1899).

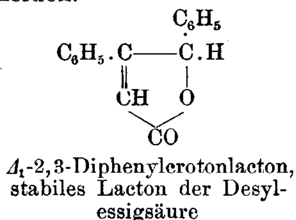
2,3-diphenylmukonsäure, aus dem beim Ansäuern die Diphenylcrotonlactonessigsäure entsteht.



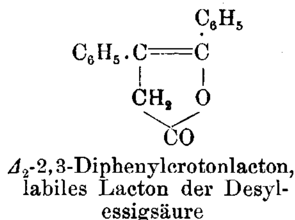
Wird der Diphenylcrotonlactonessigester mit Eisessig und Salzsäure verseift, so erhält man ohne weitere Veränderung des Moleküls die Diphenylcrotonlactonessigsäure; beim Verseifen mit Alkali entsteht dagegen die isomere Verbindung.

Welcher Art ist nun die Isomerie, die zwischen der Diphenylcrotonlactonessigsäure und der bereits früher beschriebenen Säure $C_{18}H_{14}O_4$ besteht?

Beide Verbindungen sind einbasische ungesättigte Lactonsäuren, und die Leichtigkeit, mit der sie sich ineinander überführen lassen, beweist, daß die Anordnung der C-Atome bei beiden eine sehr ähnliche sein muß. Da bei der Diphenylcrotonlactonessigsäure die Existenz stereoisomerer Formen ausgeschlossen ist[1]), so muß Strukturisomerie vorliegen. Durch die Untersuchungen von Thiele[2]) wissen wir, daß die Crotonlactone in zwei isomeren Formen vorkommen, die sich durch eine verschiedene Lage der Doppelbindungen voneinander unterscheiden.



Δ_1-2,3-Diphenylcrotonlacton, stabiles Lacton der Desylessigsäure



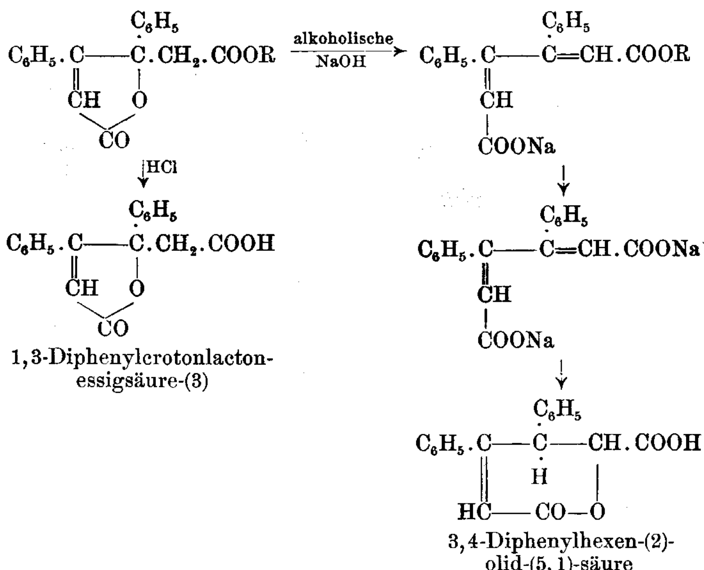
Δ_2-2,3-Diphenylcrotonlacton, labiles Lacton der Desylessigsäure

---

[1]) Vlg. Stobbe, diese Annalen **308**, 75 (1899).

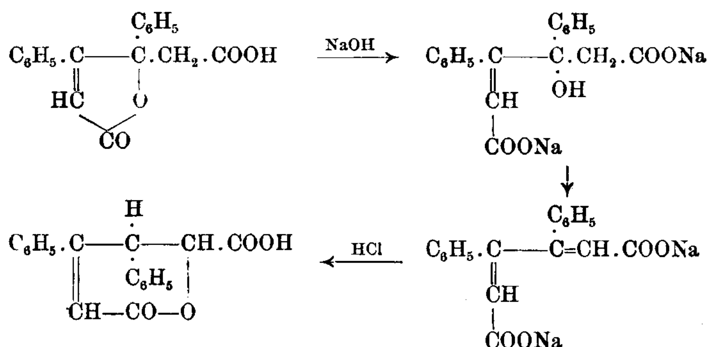
[2]) Diese Annalen **319**, 144 (1901).

Das am γ-C-Atom befindliche H-Atom, das diese Isomerie ermöglicht, ist aber in der vorliegenden Verbindung durch den Essigsäurerest ersetzt, und infolgedessen kann auch hier die Isomerie nicht von dieser Art sein. Zieht man noch die Bildung der isomeren Säure aus der Diphenylmukonsäure, die sich in zweierlei Weise lactonisieren kann, in Betracht, so bleibt nur noch die eine Möglichkeit über, daß in der, der Diphenylcrotonlactonessigsäure isomeren Verbindung keine γ- sondern eine δ-Lactonsäure vorliegt. Wir hätten es dann mit folgenden Umwandlungen zu tun:

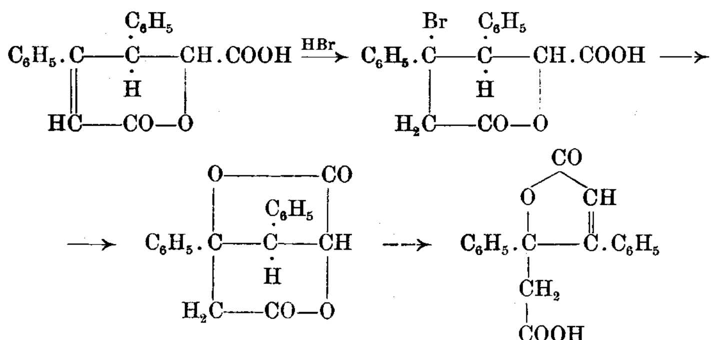


Das chemische Verhalten dieser Säuren steht mit den obigen Formeln im besten Einklang. Das aus der Diphenylcrotonlactonessigsäure durch vorsichtiges Erwärmen mit Alkali entstehende Na-Salz der 2,3-Diphenyl-3-oxy-3,4-dihydromukonsäure zerfällt, wie bereits erwähnt, schon in wäßriger Lösung wieder in Alkali und Lactonsäure. Wird die Einwirkung von Alkali auf die Diphenylcrotonlactonessigsäure nicht rechtzeitig unter-

brochen, so erhält man nicht das Na-Salz der ungesättigten Oxysäure, sondern das um 1 Mol. Wasser ärmere Salz der Diphenylmukonsäure, das beim Ansäuern nicht mehr die Diphenylcrotonlactonessigsäure, sondern die isomere 3,4-Diphenylhexen-(2)-olid-(5,1)-säure-(5) liefert.

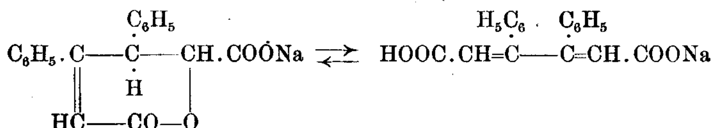


Diese beim Erwärmen mit Alkali eintretende Wasserabspaltung kann man bei den Na-Salzen schon durch Erhitzen auf 130° erreichen. In demselben Maße, wie das Salz an Gewicht hierbei verliert, nimmt auch die Menge des beim Auflösen in Wasser frei werdenden Natriumhydroxyds ab, bis das Salz der Oxysäure schließlich vollständig in das Na-Salz der Diphenylmukonsäure verwandelt ist. Mit derselben Leichtigkeit, mit der die soeben geschilderte Umwandlung erreicht wird, tritt auch der umgekehrte Vorgang ein. Man braucht die Diphenylhexenolidsäure nur in Eisessig zu lösen und etwas Eisessig-Bromwasserstoff hinzuzufügen, um in wenigen Stunden eine vollständige Umlagerung in die Diphenylcrotonlactonessigsäure zu erreichen. Ich vermute, daß hierbei nach erfolgter Anlagerung von HBr an die Doppelbindung zuerst die Bildung eines Dilactons eintritt, das durch den Einfluß der Bromwasserstoffsäure in ganz ähnlicher Weise umgelagert wird, wie das Diphenylpentadilacton.



Diese Beobachtung macht es auch verständlich, daß beim Verestern der Diphenylhexenolidsäure mit alkoholischer Salzsäure der Ester der Diphenylcrotonlactonessigsäure entsteht.

Der Lactonring der Diphenylhexenolidsäure wird sehr leicht aufgesprengt, und aus den Resultaten der Anlagerungsversuche von Wasserstoff und Brom muß man folgern, daß die Salze dieser Säure in Lösung als saure Salze der Diphenylmukonsäure reagieren.



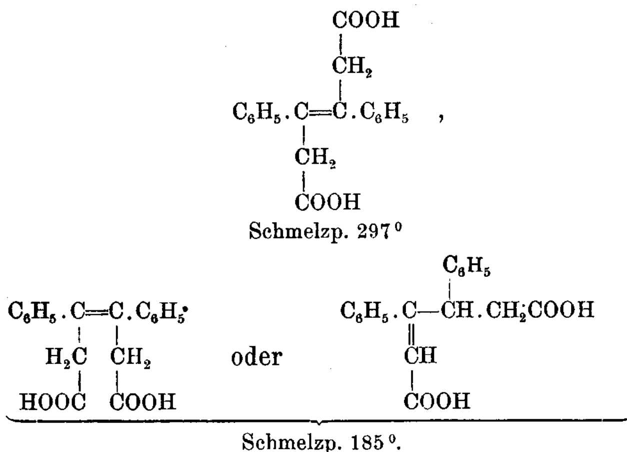
Bei der Reduktion der Diphenylhexenolidsäure mit Zinkstaub und Eisessig, als auch bei der mit Natriumamalgam in wäßriger neutraler oder alkalischer Lösung werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen, und es entsteht in der Hauptsache die zweibasische 1,4-Dihydrodiphenylmukonsäure vom Schmelzp. 297°, während eine isomere zweibasische Säure vom Schmelzp. 185° [1]) nur in geringen Mengen sich bildet.

Wir ließen damals die Frage offen, ob der niedrig schmelzenden Säure ebenfalls die Formel einer in 1,4-

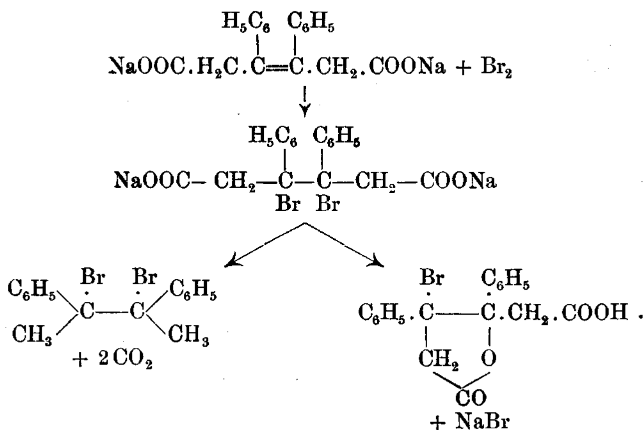
---

[1]) In der ersten Abhandlung ist der Schmelzpunkt infolge eines Druckfehlers zu 195° angegeben.

Stellung hydrierten, oder die einer in 1,2-Stellung hydrierten Verbindung zukommt.

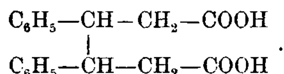


Während die beiden Säuren in den verschiedensten Lösungsmitteln weder Bromwasserstoff noch Brom anlagern, wird das letztere augenblicklich addiert, wenn man es auf die wäßrige Lösung der Na-Salze dieser Säuren einwirken läßt. Hierbei entstehen aus den beiden Isomeren die gleichen Additionsprodukte; nämlich die 2-Brombutyrolactonessigsäure und als Nebenprodukt durch Abspaltung von CO_2 das β,γ-Dibrom-β,γ-diphenylbutan.



Fernerhin werden auch die beiden Säuren durch vorsichtige Oxydation wieder in das Diphenylpentadilacton zurückverwandelt. Da durch die früheren Umwandlungen für die bei 297° schmelzende Säure die trans-Form der 1.4-Dihydrodiphenylmukonsäure festgelegt war, so ist wohl aus den soeben erwähnten Resultaten zu schließen, daß der Verbindung vom Schmelzp. 185° die cis-Form dieser Säure zukommt.

Bei der Reduktion des Na-Salzes der Diphenylmukonsäure nach der Paalschen Methode mit Wasserstoff unter Anwendung von kolloidalem Palladium werden nicht nur 2, sondern 4 H-Atome aufgenommen, und es entstehen die zuerst von Franz Henle[1]) beschriebenen zwei isomeren 2,3-Diphenyladipinsäuren in ungefähr gleichen Mengen.



$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH_2—COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—CH—CH_2—COOH \end{array}.$$

In der Hoffnung, jede der beiden isomeren Säuren allein zu erhalten, wurde die trans- und die cis-Dihydrodiphenylmukonsäure getrennt der gleichen Reduktionsweise unterworfen. Hierbei zeigt sich, daß nur die cis-Form dieser Säure Wasserstoff addiert und die bei 272° schmelzende Diphenyladipinsäure liefert, während die trans-Form unter gleichen Umständen nicht verändert wird. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei der Fumar- und Maleinsäure anzutreffen, wo „die Additionsreaktionen bei der Maleinsäure meist leichter verlaufen, als bei der Fumarsäure, und stets von einem partiellen Übergang der Maleinsäure in die Fumarsäure begleitet sind“.[2])

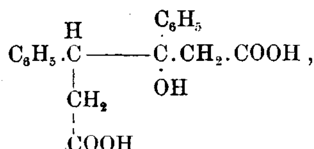
Die Diphenylcrotonlactonessigsäure wird bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig überhaupt nicht verändert. Hierin liegt einer der beiden Hauptunter-

---

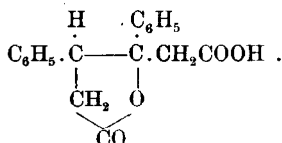
[1]) Diese Annalen **348**, 16 (1906).

[2]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, II. Aufl. Bd. 1, II, 415.

schiede zwischen den beiden isomeren Lactonsäuren. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam werden zwei Wasserstoffatome leicht aufgenommen; es entstehen aber dabei verschiedene Reduktionsprodukte, je nachdem in alkalischer oder neutraler Lösung gearbeitet wird. Im ersteren Fall erhält man eine zweibasische Oxysäure, die 2,3-Diphenyl-3-oxyadipinsäure,



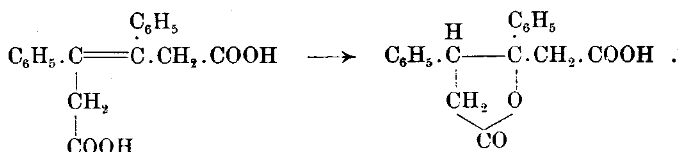
im zweiten Fall dagegen beibt der Lactonring intakt, und es bildet sich die 2,3-Diphenylbutyrolactonessigsäure (3).



Die beiden Säuren sind mit den üblichen Reagenzien leicht ineinander überzuführen, und beim Verestern mit alkoholischer Salzsäure liefern beide das gleiche Produkt, nämlich den Ester der Diphenylbutyrolactonessigsäure.

Bei der Reduktion der Diphenylcrotonlactonessigsäure mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium werden ebenfalls zwei Wasserstoffatome aufgenommen, und der Lactonring bleibt unangegriffen. Die isomere Diphenylhexenolidsäure dagegen nimmt unter gleichen Umständen vier Wasserstoffatome bei gleichzeitiger Aufspaltung des δ-Lactonringes auf, und man erhält die beiden isomeren 2,3-Diphenyladipinsäuren.

Die Diphenylbutyrolactonessigsäure verhält sich zu der 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäure wie eine Lactonsäure zu der entsprechenden β,γ-ungesättigten Säure.

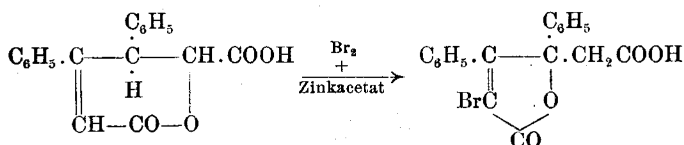


Trotzdem ist es uns aber nicht gelungen, die beiden Säuren ineinander überzuführen. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gehen aber beide unter Wasserabspaltung in das 2,8-Dioxychrysen über, woraus man wohl schließen kann, daß die Lactonsäure unter diesen Umständen zuerst unter Aufspaltung des Lactonringes zu der Dihydrodiphenylmukonsäure umgelagert wird.

Die Diphenylcrotonlactonessigsäure sowohl wie die Diphenylhexenolidsäure werden von Kaliumpermanganat nur schwer angegriffen und reduzieren auch ammoniakalische Silberlösung nicht. Ebensowenig wird Brom von den beiden bei gewöhnlicher Temperatur addiert. Läßt man dasselbe aber bei Wasserbadtemperatur einwirken, so entstehen unter Entbindung von Bromwasserstoff gut krystallisierende Monosubstitutionsprodukte. Die Diphenylcrotonlactonessigsäure bildet hierbei unabhängig von den Reaktionsbedingungen stets die 1-Brom-2,3-diphenylcrotonlactonessigsäure, die bei der Reduktion mit Alkohol und Zinkstaub sowohl, wie bei der mit Eisessig und Zinkstaub das Ausgangsmaterial zurückliefert. Bei der Diphenylhexenolidsäure wird ebenfalls das der Carbonylgruppe benachbarte Wasserstoffatom ohne weitere Veränderung des Moleküls durch Brom ersetzt, wenn man dasselbe in siedender Chloroformlösung einwirken läßt. Die Reduktionsprodukte beweisen, daß hier in der Tat eine bromierte δ-Lactonsäure vorliegt. Bei der Reduktion mit Alkohol und Zinkstaub wird nur das Brom durch Wasserstoff ersetzt und die bekannte δ-Lactonsäure, die Diphenylhexenolidsäure, zurückerhalten. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig geht jedoch die Reduktion sofort weiter und es entsteht die 1,4-Dihydro-2,3-diphenyl-

mukonsäure, die sich unter gleichen Bedingungen auch aus der entsprechenden bromfreien Verbindung bildet. Arbeitet man aber bei diesen Versuchen nicht in hinreichender Verdünnung, so wird bei Anwendung von größeren Mengen die Konzentration des Bromzinks genügend groß, um die bereits besprochene Umlagerung der δ-Lactonsäure in die Diphenylcrotonlactonessigsäure zu bewirken, bevor die Anlagerung von Wasserstoff erfolgen kann. Läßt man die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung vor sich gehen, so erhält man neben der Diphenylcrotonlactonessigsäure auch die cis-1,4-Dihydrodiphenylmukonsäure in guter Ausbeute.

Wird bei der Einwirkung von Brom auf die Diphenylhexenolidsäure das Chloroform durch Eisessig ersetzt, dem etwas Natriumacetat oder noch besser Zinkacetat hinzugefügt ist, so tritt außer der Substitution von Brom noch eine Umlagerung der δ-Lactonsäure in die soeben erwähnte Bromdiphenylcrotonlactonessigsäure ein.



Diese Umlagerung ist nicht weiter auffallend, wenn man bedenkt, daß Halogenzink bei Gegenwart von Essigsäure halogenanlagernd wirkt[1]), und daß somit die gleichen Bedingungen gegeben sind, unter denen auch die nicht bromierte δ-Lactonsäure in die γ-Lactonsäure verwandelt wird.

Die beschriebenen Bromsubstitutionsprodukte kann man nun viel bequemer erhalten, wenn man nicht von den Säuren selbst ausgeht, sondern von den sich hieraus ableitenden Na-Salzen.[2]) Die wäßrige Lösung des di-

---

[1]) Thiele, diese Annalen **311**, 342, 344 (1900); **319**, 161 (1901).
[2]) Vgl. diese Annalen **384**, 149 (1911).

phenylmukonsauren Natriums entfärbt sehr schnell 2 Atome Brom, und beim Ansäuern scheidet sich die oben besprochene 2-Brom-3,4-diphenylhexenolidsäure ab. Dieser Befund läßt keinen sicheren Schluß zu, ob die Addition in 1,4-Stellung oder in 1,2-Stellung erfolgt ist.

```
                    C6H5
          C6H5.C----C-----CH.COOH
               ||   H     |
               ||         |
             BrC----CO----O

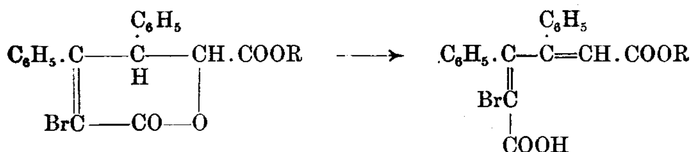
                  ↗   ↖
                 /     \

        C6H5                          C6H5
C6H5.C==C.CH.COOH          C6H5.C Br —C==CH.COOH .
     |    Br                    |
   BrCH                       BrC H
     |                          |
   COOH                       COOH
```

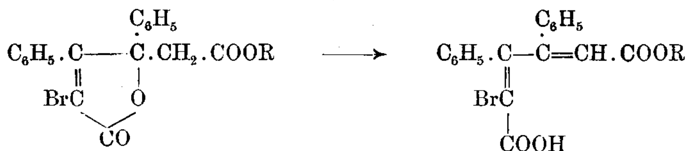
Nach Formel I müßte allerdings eine Verschiebung der Doppelbindung aus der β,γ-Stellung in die α,β-Stellung angenommen werden, die aber durchaus im Bereich der Wahrscheinlichkeit liegt.

Der Ester dieser Säure, der beim Umsetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl entsteht, ist identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Brom auf den Diphenylmukonsäurediäthylester, was nur möglich ist, wenn die Addition in 1,4-Stellung erfolgt.

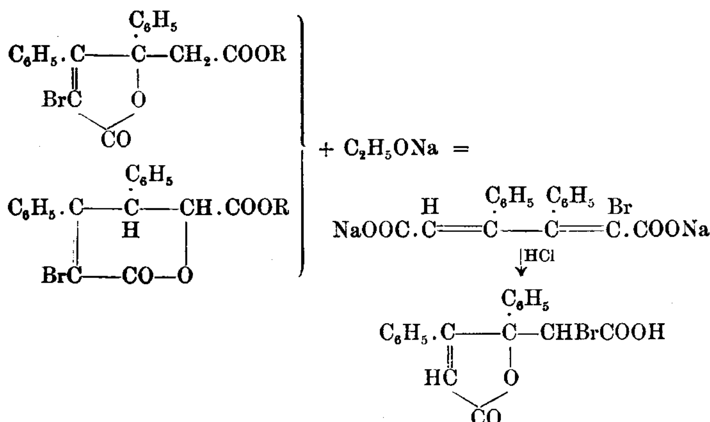
Der gleiche Ester bildet sich auch bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung des Diphenylmukonsäuremonoäthylesters unter Bromwasserstoffentwicklung, oder auf die wäßrige Lösung von dessen Natriumsalz unter Austritt von NaBr. In gutem Einklange mit der angenommenen Formel steht die Beobachtung, daß sich dieser gebromte Ester mit Natriumäthylat zunächst in den isomeren Monoäthylester der 1-Brom-2,3-diphenylmukonsäure überführen läßt, ohne daß ein Ersatz des Broms durch die Hydroxyl- oder Äthoxylgruppe eintritt.



Das Na-Salz der Diphenylcrotonlactonessigsäure lagert in wäßriger Lösung ebenfalls schnell zwei Bromatome an und liefert nach dem Ansäuern ein Additionsprodukt, das äußerst leicht Bromwasserstoff verliert und in die 1-Brom-2,3-diphenylcrotonlactonessigsäure übergeht, die auch bei der Einwirkung von Brom auf die Diphenylcrotonlactonessigsäure selbst entsteht. Der Äthylester dieser Säure ist von dem oben beschriebenen Ester der gebromten δ-Lactonsäure vollkommen verschieden, liefert jedoch beim Behandeln mit Natriumäthylat das gleiche Aufspaltungsprodukt, den Monoäthylester der 1-Brom-2,3-diphenylmukonsäure.



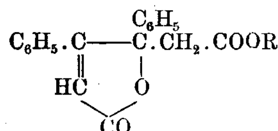
Trotz vielfacher Bemühungen ist es uns nicht gelungen, die gebromte Essigsäure in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen, erstens, weil auch die Estergruppe sehr leicht verseift wird, und zweitens, weil beim Umkrystallisieren immer wieder eine teilweise Lactonisierung eintrat. Wird außer der Aufspaltung des Lactonringes auch die Verseifung vollkommen durchgeführt, so erhält man das Na-Salz einer zweibasischen halogenhaltigen Säure, aus dem beim Ansäuren wieder eine einbasische Lactonsäure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_4Br$ gewonnen wird, die aber verschieden ist von den beiden soeben beschriebenen einbasischen Bromlactonsäuren von der gleichen Zusammensetzung. Man kann diese Umlagerung vielleicht durch folgende Formeln darstellen, die aber noch der eingehenden Prüfung bedürfen.



Experimenteller Teil.

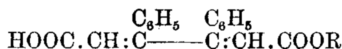
Zu der bereits früher gegebenen Darstellung[1]) der beiden isomeren β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäureester ist nichts Neues hinzuzufügen. Ebenso wurde der zu dieser Untersuchung notwendige

2,3-Diphenylcrotonlactonessigester(3),



auch diesmal aus dem bei 168° schmelzenden meso-Ester der Diphenyldioxyadipinsäure durch Abspaltung von Alkohol und Wasser mittelst Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten. Schmelzp. 93°.

β,β'-Diphenylmukonsäuremonoäthylester,



Diese Verbindung hatten wir als Nebenprodukt bei der alkalischen Verseifung des Diphenylcrotonlactonessigesters erhalten und als schwach rot gefärbte Krystalle beschrieben. In quantitativer Ausbeute und völlig

[1]) Diese Annalen **384**, 152 (1911).

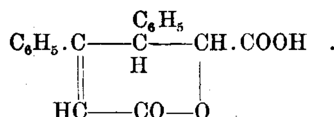
farblos wird dieser Körper nach folgendem Verfahren gewonnen: Zu einer Suspension von 5 g Diphenylcrotonlactonessigester in 25 ccm absolutem Alkohol wird eine Auflösung von 0,5 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln ist eine vollkommen klare Lösung entstanden, die sofort in verdünnte eiskalte Schwefelsäure eingetragen wird. Hierbei scheidet sich die Estersäure als ein schnell erstarrendes Öl ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die Krystalle bei 140°.

0,1320 g gaben 0,3602 CO_2 und 0,0680 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gef.
C	74,53	74,42
H	5,59	5,72

Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge wird die Estersäure schnell vollständig verseift und bildet das gut krystallisierende Na-Salz der Diphenylmukonsäure, das man natürlich bequemer, unter Umgehung der Estersäure als Zwischenprodukt, durch Verseifung des Diphenylcrotonlactonessigesters direkt erhalten kann. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung dieses Na-Salzes entsteht die

3,4-Diphenylhexen(2)-olid(5,1)-säure(5),



Die Bildung und die Eigenschaften dieser Säure sind in der öfter erwähnten Abhandlung über diesen Gegenstand bereits beschrieben; nur ist zu bemerken, daß der Säure damals die Konstitution einer Δ_1-2,3-Diphenylcrotonlactonessigsäure beigelegt war, eine Ansicht, die sich jetzt nicht mehr aufrecht erhalten läßt.

Äthylester: Das Silbersalz der Säure wird in der 10fachen Menge Alkohol suspendiert und Jodäthyl im Überschuß hinzugefügt. Sofort beginnt die Abscheidung von Jodsilber, und beim Erwärmen auf 50—60° ist die

Umsetzung in wenig Minuten beendigt, was man daran erkennt, daß die über dem Jodsilber stehende klare alkoholische Lösung selbst bei längerem Stehen keine Trübung mehr zeigt. Beim Verdampfen der filtrierten Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt ein gelblich gefärbter Sirup, der beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol schnell zu Krystallen erstarrt. In heißem Alkohol ist der Ester sehr leicht löslich und scheidet sich daraus in sehr feinen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 73° beibehalten.

0,1532 g gaben 0,4174 CO_2 und 0,0800 H_2O.
0,1644 g „ 0,4485 CO_2 „ 0,0848 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gef.	
C	74,53	74,30	74,40
H	5,59	5,83	5,73

Die äthylalkoholische Lösung der Lactonsäure wird mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und nach 24 stündigem Stehen auf zerkleinertes Eis gegossen. Hierbei scheidet sich eine schnell fest werdende Verbindung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als identisch mit dem bei 93° schmelzenden *Äthylester der 2,3-Diphenylcrotonlactonessigsäure* erwies.

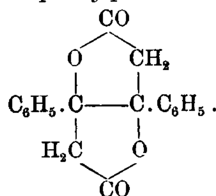
0,1744 g gaben 0,4768 CO_2 und 0,0918 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gef.
C	74,53	74,56
H	5,59	5,84

Die beiden Ester geben beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge das Na-Salz der Diphenylmukonsäure zurück.

Verhalten des bei 137° schmelzenden rac. β,β'-Diphenyl-β,β'-dioxyadipinsäureesters gegen Säuren und Alkalien.

2,3-Diphenylpentadilacton,

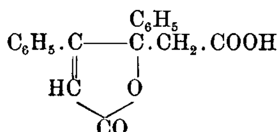


Die zur Überführung des rac. Esters in dieses Dilacton notwendigen Versuchsbedingungen sind schon früher mitgeteilt. Handelt es sich darum, den Körper schnell in kleineren Mengen zu bekommen, so kann auch das folgende Verfahren angewendet werden: 5 g Benzoylessigester werden in einem weiten Reagensrohr in Alkohol gelöst und mit geraspeltem Zink versetzt. Hierauf wird ein regelmäßiger Strom von Salzsäuregas in die Flüssigkeit eingeleitet, die sich dabei unter lebhafter Wasserstoffentwicklung stark erwärmt. Sofort beginnt auch die Abscheidung des Dilactons. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgesaugt und der krystallinische Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 194°.

0,1132 g gaben 0,3034 CO_2 und 0,0499 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.
C	73,47	73,11
H	4,76	4,90

2,3-Diphenylcrotonlactonessigsäure (*3*),



5 g Dilacton werden mit 20 ccm Eisessig übergossen und nach dem Hinzufügen von 1 ccm Piperidin am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Kochen ist das Dilacton in Lösung gegangen, ohne daß jedoch beim Erkalten der Lösung irgendwelche Abscheidung wieder zu bemerken wäre. Wird das heiße Reaktionsgemisch aber so lange mit siedendem Wasser versetzt, bis eine schwache Trübung bestehen bleibt, so scheidet sich die neue Säure in gut ausgebildeten lanzettenförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin sie in der Wärme sehr leicht löslich sind, gereinigt werden können. Schmelzp. 184° unter vorherigem Erweichen.

0,1650 g gaben 0,4450 CO_2 und 0,0722 H_2O.
0,1604 g „ 0,4330 CO_2 „ 0,0724 H_2O.
0,5844 g verbrauchten zur Neutralisation 20,0 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.	
C	73,47	73,55	73,62
H	4,76	4,86	5,01
M	294	292	

Das *Silbersalz* wurde in der bekannten Weise über das Ammoniumsalz als lichtbeständiger weißer Niederschlag erhalten und bei 90° getrocknet.

0,1808 g gaben 0,0485 Ag.
0,3320 g „ 0,0894 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4Ag$	Gef.	
Ag	26,93	26,92	26,84

Wird an Stelle von Piperidin Zinkacetat zur Darstellung der Säure benutzt, so muß bei gleicher Konzentration 3—4 mal so lange erhitzt werden, um die Umwandlung des Dilactons vollständig durchzuführen. Auch beim Schmelzen des Dilactons tritt eine teilweise Umlagerung in die isomere Säure ein. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Lactonsäure wird die Diphenylcrotonlactonessigsäure auch bei längerem Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig nicht verändert. Dieses entgegengesetzte Verhalten ist das einfachste Mittel, um die beiden isomeren Säuren, die sich durch äußere Merkmale nicht voneinander unterscheiden lassen, zu charakterisieren.

Wird die Säure mit äthylalkoholischer Salzsäure oder durch Umsetzung des Ag-Salzes mit Jodäthyl ververestert, so entsteht stets der bekannte bei 93° schmelzende Äthylester der Diphenylcrotonlactonessigsäure.

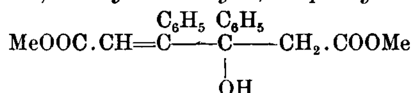
0,1110 g gaben 0,3022 CO_2 und 0,0571 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$	Gef.
C	74,53	74,25
H	5,59	5,72

Die Diphenylhexenolidsäure wird unter schwachem Erwärmen in so viel Eisessig gelöst, daß sich beim Erkalten nichts wieder ausscheidet, und die Lösung mit

$^1/_4$ ihres Volumens konzentrierter Eisessig-Bromwasserstofflösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch reichlich mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß die Verbindung reine Diphenylcrotonlactonessigsäure ist. Schmelzp. 184°.

Salze der 1,2-Dihydro-3-oxy-2,3-diphenylmukonsäure,



Beim Übergießen der Diphenylcrotonlactonessigsäure mit Barytwasser geht die Säure schnell in Lösung, ohne daß die Abscheidung eines *Baryumsalzes* zu bemerken wäre. Wird die Lösung aber unter Kohlensäureabschluß bis zum Sieden erhitzt und sofort abgekühlt, so scheidet sich das Salz als halbfeste, schnell zu Krystallen erstarrende Masse ab, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden kann. Zur Analyse wurde bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2026 g gaben 0,1060 $BaSO_4$.
0,3152 g „ 0,1640 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5Ba$	Gef.
Ba	30,70	30,81 30,64

Beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure erhält man aus diesem Salz die Diphenylcrotonlactonessigsäure zurück.

Wird das Erwärmen der Säure mit Barytwasser kurze Zeit fortgesetzt, so krystallisiert plötzlich aus der siedenden Flüssigkeit das auch in heißem Wasser unlösliche *Bariumsalz der Diphenylmukonsäure* aus. Es wurde bei 120° getrocknet.

0,2610 g gaben 0,1416 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4Ba$	Gef.
Ba	31,99	31,89

Aus diesem Salz wird beim Ansäuern nicht mehr die Diphenylcrotonlactonessigsäure, sondern die isomere Diphenylhexenolidsäure zurückgewonnen.

Genau dieselben Erscheinungen treten nun auf, wenn das Dilacton oder der bei 137° schmelzende Ester der rac. Diphenyldioxyadipinsäure mit Barytwasser erwärmt wird. Beide Körper gehen hierbei schnell in Lösung, und nach dem Filtrieren der klaren Lösung krystallisiert beim Erkalten das Bariumsalz der ungesättigten Oxysäure aus. Das Salz wurde in beiden Fällen wie oben behandelt und analysiert.

0,3280 g gaben 0,1704 $BaSO_4$ (Dilacton).
0,2842 g „ 0,1492 $BaSO_4$ (Ester).

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5Ba$	Gef.
Ba	30,70	30,54 30,83

Beide Salze liefern beim Ansäuern die Diphenylcrotonlactonessigsäure zurück. Wird die Lösung einige Minuten im Sieden erhalten, so tritt beidemal die Ausscheidung des in heißem Wasser unlöslichen Bariumsalzes der Diphenylmukonsäure ein.

0,3218 g gaben 0,1752 $BaSO_4$ (Dilacton).
0,1996 g „ 0,1088 $BaSO_4$ (Ester).

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4Ba$	Gef.
Ba	31,99	32,06 32,05

Beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure entsteht aus beiden Salzen die Diphenylhexenolidsäure.

Aber nicht nur gegen Barytwasser sondern auch gegen wäßriges oder alkoholisches Alkali zeigen die Diphenylcrotonlactonessigsäure, das Dilacton und der Ester der rac. Diphenyldioxyadipinsäure das nämliche Verhalten.

Je 10 g der drei genannten Verbindungen werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und eine Auflösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol hinzugefügt, so daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert. Beim Schütteln gehen die Körper unter schwacher Gelbfärbung schnell in Lösung, und nach einiger Zeit erstarrt der ganze Kolbeninhalt unter Abscheidung eines fein-krystallinischen Na-Salzes. Alle Versuche, dasselbe zu isolieren, scheiterten jedoch daran,

daß sich das Salz an der Luft sofort in eine wachsartige Masse verwandelt. Setzt man aber zu dem erstarrten Kolbeninhalt so lange tropfenweis Wasser hinzu, bis die Abscheidung in Lösung gegangen ist, so krystallisiert nach wenigen Minuten ein neues Na-Salz aus, daß jetzt ohne jede Schwierigkeit isoliert werden kann. In allen drei Fällen wurde das Na-Salz nach dem Absaugen der alkalischen Flüssigkeit so lange mit Alkohol gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen neutral reagierte. Die wäßrige Lösung dieses Na-Salzes reagiert im Gegensatz zu der des diphenylmukonsauren Natriums stark alkalisch. Wird das freie Alkali unter Zusatz von Phenophthalein mit $^n/_{10}$-HCl neutralisiert, so verschwindet die Rotfärbung zunächst, um immer wieder so lange aufzutreten, bis auf 1 Mol. des Salzes 1 Mol. Säure verbraucht ist. Die Substanz wurde zunächst lufttrocken analysiert.

0,3438 g gaben 0,1172 Na_2SO_4.

0,7138 verbrauchten zur Neutralisation 17,1 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5Na_2 + 3\,H_2O$	Gef.
Na	11,22	11,04
1 Mol. NaOH	17,4	17,1

Nach zweistündigem Trocknen bei 90° war anscheinend eine Gewichtskonstanz erreicht.

0,2144 g gaben 0,0810 Na_2SO_4.

0,2872 g verbrauchten zur Neutralisation 7,3 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5Na_2 + H_2O$	Gef.
Na	12,29	12,24
1 Mol. NaOH	7,5	7,4

Bei weiterem Erhitzen auf 140—150° verloren 0,6950 g dieser Substanz 0,0652 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4Na_2 + 2\,H_2O$	Gef.
H_2O	9,61	9,48

0,2578 g gaben 0,1074 Na_2SO_4.

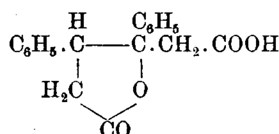
0,1952 g „ 0,0814 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4Na_2$	Gef.	
Na	13,61	13,59	13,51

Ein derartig getrocknetes Salz löst sich in Wasser mit vollkommen neutraler Reaktion auf und liefert beim

Ansäuern nun nicht mehr die Diphenylcrotonlactonessigsäure zurück, sondern die Diphenylhexenolidsäure. Die soeben beschriebenen Versuche wurden natürlich mit den Salzen verschiedener Herkunft getrennt durchgeführt, ergaben aber stets dasselbe Resultat. Ändert man die Versuchsbedingungen in der Weise ab, daß zur Aufspaltung des Lactonringes bzw. zur Verseifung der verschiedenen Ausgangsmaterialien nicht Natriumäthylat, sondern sehr konzentrierte wäßrige Natronlauge verwendet, so scheidet sich beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen sofort das krystallwasserhaltige luftbeständige Na-Salz aus. Wird das Na-Salz der ungesättigten Oxysäure, die Diphenylcrotonlactonessigsäure, das Dilacton oder der rac. Dioxydiphenyladipinsäureester mit 10 prozentiger Natronlauge $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Ansäuern der abgekühlten Lösung in allen Fällen die Diphenylhexenolidsäure.

2,3-Diphenylbutyrolactonessigsäure (3),



5 g Diphenylcrotonlactonessigsäure werden in 50 ccm einer 10 prozentigen Sodalösnng aufgelöst und mit 4 prozentigem Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur so lange reduziert, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist. Während der ganzen Reduktion wird ein lebhafter Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet. Sollte eine zu starke Abscheidung von Natriumbicarbonat hierbei eintreten, so ist es ratsam, dasselbe durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Ansäuern eine halbfeste Masse ab, die jedoch sehr schnell erstarrt. Nach dem Absaugen der wäßrigen Flüssigkeit wird der Rückstand aus Alkohol, worin er in der Wärme

sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Die Verbindung scheidet sich hierbei in feinen, verfilzten, glänzenden Nadeln ab. Schmelzp. 221°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1814 g gaben 0,4835 CO_2 und 0,0950 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$	Gef.
C	72,97	72,69
H	5,40	5,81

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure mit Silbernitrat fällt das *Silbersalz* als gallertähnliche Masse aus, die sich nur schwer durch Absaugen von der wäßrigen Flüssigkeit trennen läßt. Bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2110 g gaben 0,0564 Ag.
0,2634 g „ 0,0702 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_4Ag$	Gef.	
Ag	26,79	26,72	26,65

Wird eine kalt gesättigte äthylalkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas gesättigt, so scheidet sich der *Ester* beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln ab, die zur Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 116°.

0,1544 g gaben 0,4182 CO_2 und 0,0892 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gef.
C	74,07	73,86
H	6,17	6,42

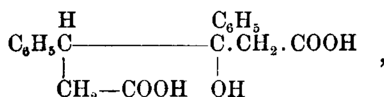
2 g der Säure werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 1 ccm konz. H_2SO_4 tropfenweise hinzugefügt. Die Substanz geht hierbei vorübergehend in Lösung und sofort scheidet sich auch die bekannte Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens vom Schmelzpunkt 246° ab.

5 g Diphenylcrotonlactonessigsäure werden mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und zu der neutralen Lösung eine Auflösung von 0,5 g Palladiumchlorür und 0,5 g Gummi arabicum in Wasser hinzugefügt, so daß das gesamte Volumen ungefähr 100 ccm beträgt. In

die so vorbereitete Lösung wird reiner Wasserstoff unter einem Druck von rund einer Atmosphäre so lange eingeleitet, bis keine Absorption mehr erfolgt. Nach beendeter Reduktion wird die tiefschwarze Flüssigkeit ohne weiteres angesäuert und von dem ausgeschiedenen Niederschlag durch Absaugen getrennt. Der letztere wird nun in wenig heißem Alkohol gelöst, wobei sich das Palladium sofort in Flocken abscheidet. Beim Erkalten krystallisiert aus der filtrierten Lösung die Diphenylbutyrolactonessigsäure vom Schmelzp. 223° aus.

0,2164 g verbrauchten zur Neutralisation 7,5 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH statt der berechneten 7,3 ccm. Dieselbe Lösung wurde nun mit 50 ccm $^{n}/_{10}$-Lauge versetzt und eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Lauge mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure zurücktitriert, wozu 42,6 ccm nötig waren. Es waren also nochmals 7,4 ccm $^{n}/_{10}$-Lauge verbraucht worden, woraus hervorgeht, daß der Lactonring unter diesen Umständen vollständig aufgespalten wird. Beim Versetzen mit überschüssiger Säure scheidet sich die

2,3-Diphenyl-3-oxyadipinsäure,



sofort in feinen Nadeln ab. Zur Darstellung dieser Verbindung geht man am bequemsten von dem oben beschriebenen Na-Salz der Diphenyldihydrooxymukonsäure aus, indem man dasselbe in 10 prozentiger NaOH auflöst und mit 4 prozentigem Natriumamalgam bei 50—60° reduziert. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung scheidet sich die Oxysäure sofort in feinen Nadeln ab, die zur Reinigung nochmals aus verdünntem Alkohol, worin sie in der Wärme sehr leicht löslich sind, umkrystallisiert werden.

0,1513 g gaben 0,3809 CO_2 und 0,0817 H_2O.

0,4637 g verbrauchten zur Neutralisation 30,0 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.

Ber. für $C_{18}H_{18}O_5$ (zweibasisch)		Gef.
C	68,79	68,66
H	5,73	6,00
M	314	309

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat fällt das Silbersalz als schwer löslicher lichtbeständiger krystallinischer Niederschlag aus.

0,2078 g gaben 0,0846 Ag.
0,2382 g „ 0,0974 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5Ag_2$	Gef.	
Ag	40,90	40,71	40,89

Der Schmelzpunkt der Säure wurde zwischen 195 und 198° gefunden. Derselbe ist jedoch nicht scharf zu bestimmen, weil die Oxysäure bei dieser Temperatur 1 Mol. Wasser verliert, und manchmal nur erweicht, um sofort in die bei 223° schmelzende Lactonsäure überzugehen.

Um die Oxysäure zu lactonisieren genügt es, die Eisessiglösung derselben mit wenig konzentrierter Salzsäure zu versetzen und einige Minuten am Rückflußkühler zu kochen. Bei vorsichtigem Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung scheidet sich die Diphenylbutyrolactonessigsäure sofort rein aus. Beim Verestern der Oxysäure durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung tritt ebenfalls Lactonisierung und Bildung des bei 116° schmelzenden Äthylesters der Diphenylbutyrolactonessigsäure ein.

0,1474 g gaben 0,4008 CO_2 und 0,0842 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$	Gef.
C	74,07	74,15
H	6,17	6,34

Darstellung der beiden isomeren 2,3-Diphenyladipinsäuren,


C_6H_5—CH.CH_2.COOH


|
C_6H_5—CH.CH_2.COOH .

10 g des früher genau beschriebenen Na-Salzes der Diphenylmukonsäure werden in Wasser gelöst und eine

wäßrige Auflösung von 0,5 g Palladiumchlorür und 0,5 g Gummi arabicum hinzugefügt. Das Volumen der Flüssigkeit wird auf 100 ccm aufgefüllt und nun so lange reiner Wasserstoff unter einem Druck von ungefähr einer halben Atmosphäre eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird. Die Reduktion ist in einer Stunde beendet, wenn das Absorptionsgefäß während der ganzen Zeit kräftig geschüttelt wird. Wird die tiefschwarze Flüssigkeit nach beendeter Reduktion kurze Zeit bis zum Sieden erwärmt, so flockt sich das kolloidal gelöste Palladium aus und kann ohne Schwierigkeit abfiltriert werden. Beim Ansäuern des Filtrates fallen die beiden isomeren Säuren sofort in feinkrystallinischer Form aus. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit wird der Rückstand in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet sich die in kaltem Alkohol schwer lösliche Säure in schönen Krystallen ab, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 272°.

0,3320 g verloren bei 110° 0,0432 an Gewicht.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4 + C_2H_5OH$	Gef.
C_2H_5OH	13,37	13,41

Alkoholfreie Säure:

0,1612 g gaben 0,4292 CO_2 und 0,0896 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gef.
C	72,48	72,61
H	6,04	6,17

Die Säure zeigte die sämtlichen von Henle[1]) beschriebenen Eigenschaften. Zur genauen Identifizierung wurde die Säure noch in den von H. Jessen[2]) dargestellten und beschriebenen Äthylester übergeführt. Schmelzp. 114°.

Zur Isolierung der isomeren Diphenyladipinsäure wird die bei der ersten Krystallisation gewonnene Mutterlauge mit Wasser versetzt. Der sich hierbei bildende

---

[1]) Diese Annalen **348**, 16 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4089 (1906).

Niederschlag wird nach einiger Zeit abfiltriert und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die noch vorhandenen geringen Mengen der bei 272° schmelzenden Säure bleiben hierbei ungelöst und können durch Abfiltrieren leicht entfernt werden. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab, die zur Reinigung nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden. Die Säure ist auch in kaltem Alkohol sehr leicht, in Benzol dagegen sehr schwer löslich. Schmelzp. 170°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1434 g gaben 0,3806 CO_2 und 0,0808 H_2O.

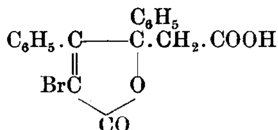
	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gef.
C	72,48	72,38
H	6,04	6,26

Die beiden isomeren Säuren entstehen bei dieser Reduktion ungefähr zu gleichen Teilen. Das nämliche Resultat wird auch erhalten, wenn man nicht von dem Na-Salz der Diphenylmukonsäure ausgeht, sondern die freie zugehörige Lactonsäure, die Diphenylhexenolidsäure, in alkoholischer Lösung in der angegebenen Weise reduziert. Da das Palladium sich hierbei sehr leicht ausflockt, so ist es ratsam die wäßrige Lösung des Palladiumchlorürs nicht auf einmal, sondern in mehreren Portionen nacheinander hinzuzusetzen. Nach beendeter Reduktion wird die Lösung, aus der sich ein Teil des Reaktionsproduktes bereits ausgeschieden hat, mit Wasser stark verdünnt und der Niederschlag wie oben angegeben weiter behandelt.

Die bei 272° schmelzende Diphenyladipinsäure entsteht allein, ohne die bei 170° schmelzende isomere Verbindung, wenn man die cis-Dihydrodiphenylmukonsäure, Schmelzp. 185°, die bei der Reduktion der Diphenylmukonsäure mit Natriumamalgam erhalten wird, mit verdünntem Alkali genau neutralisiert und die wäßrige Lösung des Salzes in der angegebenen Weise mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium reduziert.

Eine Wasserstoffaddition an die doppelte Bindung der bei 297° schmelzenden trans-Dihydrodiphenylmukonsäure ist uns bis jetzt noch nicht gelungen.

1-Brom-2,3-diphenylcrotonlactonessigsäure (*3*),



2 g der Diphenylcrotonlactonessigsäure oder der isomeren Diphenylhexenolidsäure werden in der gerade zur Lösung ausreichenden Menge Eisessig gelöst und mit 4 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Zu dieser Lösung werden 0,4 ccm Brom, das in 9 ccm Eisessig aufgelöst ist, in mehreren Portionen hinzugefügt, während das Reaktionsgemisch auf einem siedenden Wasserbade in direktem Sonnenlicht erwärmt wird. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen wird die Lösung abgekühlt, mit Wasser versetzt und das überschüssige Brom durch Zusatz von schwefliger Säure entfernt. Bei reichlichem Wasserzusatz scheidet sich das Bromierungsprodukt vollständig als ein Öl ab, das sehr bald zu Krystallen erstarrt. Diese sind in Alkohol äußerst leicht löslich, können aber aus Benzol gut umkrystallisiert werden. Schmelzp. 168°. Die Analysenresultate sind bereits früher mitgeteilt.

Zur präparativen Darstellung dieser Verbindung eignet sich jedoch der folgende Weg viel besser.

10 g der Diphenylcrotonlactonessigsäure werden in 100 ccm Wasser suspendiert und unter Zusatz von Phenolphthalein genau mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. In einem geräumigen Erlenmeyerkolben wird diese Lösung reichlich mit fein zerstoßenem Eis versetzt, und eine Auflösung von 5,4 g Brom in 700 ccm Wasser in einem dünnen ununterbrochenen Strahl aus einem Tropftrichter hinzugefügt, wobei es vorteilhaft ist, den Kolben andauernd zu schütteln. Das Brom wird hierbei

augenblicklich absorbiert, und in der Flüssigkeit zeigt sich eine milchige Trübung. Beim Ansäuern der ganz schwach gelb gefärbten Lösung scheidet sich zunächst eine halbfeste Masse ab, die beim Stehen mit Wasser oder noch schneller beim Erwärmen mit wenig Wasser zu farblosen Krystallen zerfällt, die in der angegebenen Weise gereinigt werden. Schmelzp. 168°.

0,2118 g gaben 0,1060 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4Br$	Gef.
Br	21,45	21,26

2 g der gebromten Säure werden in siedendem Alkohol gelöst, mit 10 g Zinkstaub versetzt und zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich ein in Alkohol und auch in Wasser unlösliches Zinksalz in feinen Nadeln ab. Die Isolierung des Reduktionsproduktes geschieht in der Weise, daß der stark mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt ganz schwach mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die Flüssigkeit sofort abgesaugt wird. Der Rückstand wird nun verschiedene Male mit wenig Alkohol ausgekocht und die Säure nach dem Ausfällen mit Wasser nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 184°. Die Säure wird durch ihren Übergang in die Diphenylbutyrolactonessigsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam als Diphenylcrotonlactonessigsäure erkannt.

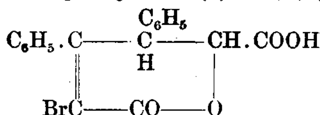
Das gleiche Resultat wird auch erhalten, wenn eine Eisessiglösung der gebromten Lactonsäure eine halbe Stunde lang mit überschüssigem Zinkstaub zum Sieden erhitzt wird. Die Flüssigkeit wird durch Absaugen von dem nicht in Lösung gegangenen Zink getrennt und dann stark mit Wasser verdünnt, wobei sich die Diphenylcrotonlactonessigsäure abscheidet.

Die gebromte Säure wird in der schon öfters beschriebenen Weise mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Ester bei 119—120°.

0,1555 g gaben 0,3390 CO_2 und 0,0665 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{17}O_4Br$	Gef.
C	59,70	59,46
H	4,72	4,75

2-Brom-3,4-diphenylhexen(2)-olid(5,1)-säure(5),



2 g der Diphenylhexenolidsäure werden in 25 ccm Chloroform, in dem 1 g Brom aufgelöst ist, suspendiert. Bei gewöhnlicher Temperatur ist eine Einwirkung nicht zu bemerken. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt aber sehr bald eine Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und die Säure geht allmählich in Lösung. Ist alles Brom verschwunden, so wird das Chloroform im Vakuum abgesaugt. Hierbei hinterbleibt ein fester Rückstand, der in heißem Alkohol sehr leicht löslich ist und aus 75 prozentigem Alkohol gut umkrystallisiert werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt die Verbindung bei 186°.

0,1822 g gaben 0,3858 CO_2 und 0,0570 H_2O.
0,1770 g „ 0,0902 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4Br$	Gef.
C	57,91	57,74
H	3,48	3,48
Br	21,45	21,70

Viel leichter erhält man diese Verbindung auf folgende Weise;

Zu einer wäßrigen, reichlich mit Eis versetzten Lösung von 10 g diphenylmukonsaurem Natrium wird eine Auflösung von 1,4 ccm Brom in 500 ccm Wasser unter andauerndem Schütteln langsam hinzugegeben. Die Bromfarbe verschwindet sofort, und die Lösung nimmt eine milchige Trübung an. Beim Ansäuern scheidet sich eine halbfeste, schnell erstarrende Masse ab, die nach dem Absaugen der Flüssigkeit mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmelzp. 186°.

0,1632 g gaben 0,0819 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4Br$	Gef.
Br	21,45	21,32

An Stelle des diphenylmukonsauren Natriums kann auch eine Auflösung der Diphenylhexenolidsäure in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit dem gleichen Erfolg verwendet werden.

Wird die gebromte Lactonsäure unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der isomeren Verbindung beschrieben sind, mit Alkohol und Zinkstaub reduziert, so erhält man die Diphenylhexenolidsäure zurück, was durch die Fähigkeit der Säure, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die bei 297° schmelzende Dihydrodiphenylmukonsäure überzugehen, bewiesen wird.

1 g der gebromten Lactonsäure wird in 50 ccm Eisessig gelöst und nach dem Hinzufügen von Zinkstaub eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen der vom Zinkstaub abgesaugten Lösung mit Wasser fällt eine halogenfreie Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 297° schmilzt und identisch ist mit der trans-2,3-Diphenyl-1,2-dihydromukonsäure.

Wird dagegen die Reduktion in der Weise vorgenommen, daß die heiß gesättigte Eisessiglösung der gebromten Diphenylhexenolidsäure mit Zinkstaub reduziert wird, nachdem man noch etwas Zinkacetat hinzugefügt hat, so fällt beim Versetzen der vom Zinkstaub getrennten Lösung mit Wasser eine halogenfreie Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184° schmilzt und durch ihre Eigenschaft, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler Lösung die 2,3-Diphenylbutyrolactonessigsäure zu bilden, als Diphenylcrotonlactonessigsäure erkannt wurde.

Die gebromte Lactonsäure wird in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und zu der Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Durch Kühlen mit Wasser ist dafür zu

sorgen, daß eine erhebliche Erwärmung des Reaktionsgemisches vermieden wird. Nach einstündigem Schütteln ist der Kolbeninhalt gewöhnlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Zur Vervollständigung der Reduktion wird nun noch eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen der vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugten Lösung mit Wasser tritt eine reichliche Abscheidung von Krystallen ein. Ein Teil derselben ist in heißem Alkohol leicht löslich und erwies sich als die bei 184° schmelzende Diphenylcrotonlactonessigsäure. Der größere Teil dagegen ist in siedendem Alkohol und auch in kaltem Wasser unlöslich und stellt das Zinksalz einer zweibasischen Säure dar. Der beim Zerlegen des Salzes mit verdünnter Salzsäure entstehende Körper ist in kaltem Alkohol leicht löslich und kann aus Wasser, worin er auch in der Wärme ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert werden. Er scheidet sich hieraus beim Erkalten in schönen, langen, verfilzten Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 186° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1598 g gaben 0,4278 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,1918 g „ 0,5124 CO_2 „ 0,1010 H_2O.
0,2022 g verbrauchten zur Neutralisation 13,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$ (zweibasisch)	Gef.	
C	72,97	73,01	72,86
H	5,40	5,64	5,8
M	296	293	

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung der Säure wird dieselbe verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt der Ester den Schmelzp. 56°.

Ein direkter Vergleich der beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen mit der früher bei der Reduktion der Diphenylmukonsäure erhaltenen cis-1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäure und deren Ester ergab deren Identität. Wird die wäßrige Lösung des Ammonsalzes dieser Säure mit Bariumchlorid versetzt, so bleibt die

Flüssigkeit zunächst vollkommen klar, und erst nach längerem Stehen beginnt das Bariumsalz sich in feinen Nadeln abzuscheiden. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei längerem Erhitzen auf 170° vollständig.

0,1324 g gaben 0,0618 $BaSO_4$.

0,4464 g verloren beim Trocknen 0,0634 g.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 4H_2O$	Gef.
Ba	27,29	27,48
H_2O	14,32	14,20

Die der Bromdiphenylhexenolidsäure entsprechende Jodverbindung ist von uns schon früher besprochen worden, nur wurde damals das Halogenatom als in der Seitenkette befindlich angenommen.

Äthylester der 2-Brom-3,4-diphenylhexen(2)-olid(5,1)-säure(5).

5 g der Bromhexenolidsäure werden in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und mit einer alkoholischen Auflösung von 2,3 g Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz scheidet sich sofort als ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, zu dem nun ohne weiteres Jodäthyl im Überschuß hinzugesetzt wird. Beim Erwärmen auf 50—60° geht die Umsetzung unter Abscheidung von Jodsilber schnell vor sich. Sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, wird von dem Jodsilber abfiltriert und der Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Der als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurückbleibende Ester wird mehrmals aus Alkohol, worin er auch in der Wärme schwer löslich ist, umkrystallisiert. Schmelzp. 143°.

0,1616 g gaben 0,0774 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{17}O_4Br$	Gef.
Br	19,95	20,35

5 g des Diäthylesters oder des Monoäthylesters der Diphenylmukonsäure werden in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Chloroform gelöst und mit einer Auflösung von 2,3 bzw. 2,5 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Werden diese Reaktionsgemische dem

direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so verschwindet die Bromfarbe sehr schnell, und bei Anwendung des Monoäthylesters macht sich eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum bleibt der Ester als farblose Krystallmasse zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 143° zeigt.

10 g des Monoäthylesters der Diphenylmukonsäure werden mit 310 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH neutralisiert. Zu der mit Eis gut gekühlten Lösung läßt man nun eine Auflösung von 5 g Brom in 650 ccm Wasser in einem dünnen Strahl hinzufließen. Die Bromfarbe verschwindet augenblicklich, und beim Ansäuern der schwach getrübten Flüssigkeit scheidet sich eine feste Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143° schmilzt. Die Mischproben der auf den angegebenen verschiedenen Weisen dargestellten Ester vom Schmelzp. 143° gaben keinerlei Schmelzpunktserniedrigung.

0,1552 g gaben 0,3398 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1656 g „ 0,0772 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{17}O_4Br$	Gef.
C	59,89	59,71
H	4,23	4,32
Br	19,95	19,81

Verhalten der beiden Bromlactonsäureester gegen Natriumäthylat.

Die soeben beschriebenen Ester der beiden isomeren Bromlactonsäuren werden in absolutem Alkohol suspendiert und hierzu eine alkoholische Natriumäthylatlösung im Überschuß hinzugefügt. Sobald die Ester sich vollkommen klar aufgelöst haben, was bei lebhaftem Schütteln nach wenigen Minuten der Fall ist, wird die Lösung in gekühlte verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Hierbei scheidet sich die Estersäure als ein schnell erstarrendes Öl ab. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit wird die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende Nadeln, die in reinem

Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 150° schmelzen. Die Verbindung ist jedoch nicht einheitlich, da sie sich in verdünntem Alkali nur teilweise auflöst.

Wird die Behandlung mit Natriumäthylat in der Weise durchgeführt, daß die beiden Ester damit kurze Zeit erwärmt werden, so erstarrt der Kolbeninhalt plötzlich zu einem festen Krystallbrei. Durch Wasserzusatz wird die ausgeschiedene Verbindung in Lösung gebracht, und die letztere sofort mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich ein schnell fest werdender Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzp. 152 bis 153° beibehält.

0,1384 g gaben 0,2928 CO_2 und 0,0504 H_2O.
0,1648 g „ 0,0824 AgBr.
0,1920 g „ 0,0944 AgBr.
0,3008 g verbrauchten zur Neutralisation 7,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4Br$	Gef.
C	57,91	57,56
H	3,48	4,04
Br	21,45	20,91 21,30
M	374	380

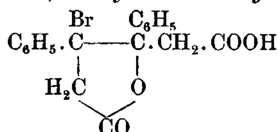
Wird die Säure in der öfter beschriebenen Weise mit alkoholischer Salzsäure behandelt, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Ester in langen feinen Nadeln, die bei 122—123° schmelzen.

0,1432 g gaben 0,0682 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{17}O_4Br$	Gef.
Br	19,95	20,23

Einwirkung von Brom auf die beiden isomeren 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäuren.

3-Brom-2,3-butyrolactonessigsäure (3),



Je 10 g der beiden isomeren Dihydrodiphenylmukonsäuren werden in 675 ccm $^n/_{10}$-NaOH gelöst und hierzu

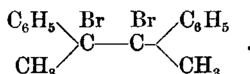
in der öfter beschriebenen Weise 5,4 g Brom in 700 ccm Wasser hinzugefügt. Es tritt hierbei eine starke milchige Trübung ein, ohne daß sich jedoch bei längerem Stehen oder beim Schütteln ein fester Körper abscheidet. Fügt man aber einige Kubikzentimeter konz. Kalilauge hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit beim Schütteln alsbald, und am Boden des Gefäßes sammelt sich eine in Alkali unlösliche Verbindung in weißen Flocken. Durch sofortiges Ansäuern der schnell abgesaugten Flüssigkeit erhält man die gebromte Lactonsäure als halbfeste, schnell erstarrende Masse, die aus mäßig verdünntem Alkohol gut umkrystallisiert werden kann. Schmelzp. 162°. Schon beim Erwärmen mit Alkohol macht sich bei dieser Verbindung eine geringe Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar, weshalb ein öfteres Umkrystallisieren oder ein unnötiges Erhitzen der Lösung zu vermeiden ist. Ebenso empfiehlt es sich den Körper durch Abkühlen seiner Lösung schnell zur Abscheidung zu bringen.

0,1347 g gaben 0,2816 CO_2 und 0,0488 H_2O.
0,2158 g „ 0,1090 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_4Br$	Gef.
C	57,33	57,01
H	4,00	4,01
Br	21,33	21,46

Die essigsaure Lösung der Brombutyrolactonessigsäure wird mit Zinkacetat versetzt und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 184°. Die Verbindung erwies sich als Diphenylcrotonlactonessigsäure.

β,γ-Diphenyl-β,γ-dibrombutan,



Der bei der Darstellung der Brombutyrolactonessigsäure als Nebenprodukt entstehende alkaliunlösliche Körper ist in siedendem Eisessig sehr schwer löslich

und scheidet sich daraus beim Erkalten in lanzettenförmigen, gut ausgebildeten Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren ihren Schmelzp. 152° nicht mehr ändern.

0,1504 g gaben 0,2906 CO_2 und 0,0564 H_2O.
0,1762 g „ 0,1792 AgBr.
0,2054 g „ 0,2114 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{16}Br_2$	Gef.	
C	52,17	52,69	
H	4,34	4,16	
Br	43,47	43,21	43,69

Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen die Verbindung durch Reduktion in das bekannte β,γ-Diphenylbutan überzuführen. Beim Erwärmen ihrer Eisessiglösung mit Zinkstaub oder Zinkacetat wird anscheinend Bromwasserstoff abgespalten, denn nach dem Versetzen dieser Lösungen mit Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, das langsam zu Krystallen erstarrt, die sich als halogenfrei erwiesen und bei 48—49° schmelzen. Alle Versuche, diese Substanz umzukrystallisieren, scheiterten aber an dem Umstande, daß sich der Körper hierbei schnell in eine nicht krystallisierbare Masse verwandelt. Soweit diese dürftigen Beobachtungen einen Schluß zulassen, scheint die Verbindung identisch zu sein mit dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$, den W. Thörner und Th. Zincke[1]) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetophenonpinakon erhielten und dessen nähere Untersuchung ebenfalls an seiner Eigenschaft, plötzlich eine harzige Beschaffenheit anzunehmen, scheiterte.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 644 (1880).

Polymerisationen des Cyclopentadiens;

von *Hans Stobbe* und *Fritz Reuss*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 14. Juni 1912.)

Der eigentümliche, von der Mehrzahl chemischer Reaktionen abweichende Verlauf der Polymerisation des Styrols zu Metastyrol[1]) hat uns veranlaßt, ähnliche Vorgänge an anderen Stoffen nach denselben Gesichtspunkten zu studieren. Wir wählten als erstes Beispiel, wie bereits angekündigt[2]), das Cyclopentadien, dessen leichte Polymerisierbarkeit schon wiederholt beobachtet worden ist.

Die ersten Angaben hierüber verdanken wir Roscoe.[3]) Dieser Forscher berichtet, daß die niedrigst siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers beim Aufbewahren einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ abscheiden, der bei 32,9° schmilzt, unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedet und beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aber wieder in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Er vermutet daher, daß $C_{10}H_{12}$ aus den leicht flüchtigen Produkten durch Polymerisation entstände, ohne jedoch die Ursubstanz C_5H_6 zu isolieren. Außerdem hat Roscoe konstatiert, daß $C_{10}H_{12}$ beim Erhitzen auf 180° in einer luftleeren Röhre sich weiter zu einer undurchsichtigen, butterartigen Masse polymerisiere, deren feste Bestandteile bei 200—220° unter Zersetzung schmelzen.

Ohne Roscoes Arbeiten zu kennen, gewannen Etard und Lambert[4]) aus dem komprimierten Petroleumleuchtgase einen bei 42,5° siedenden Kohlenwasserstoff C_5H_6, den sie Pyropentylen nannten. Sie fanden, daß er sich spontan zu einem Dipyropentylen $C_{10}H_{12}$ (Schmelzp. 8°)

---

[1]) Stobbe und Posnjak, diese Annalen **371**, 259 (1909).

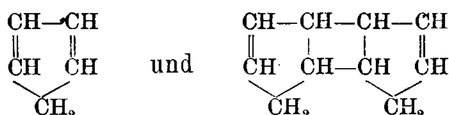
[2]) a. a. O. S. 285.

[3]) Diese Annalen **232**, 348 (1886).

[4]) Compt. rend. **112**, 945 (1891).

polymerisiere und daß $C_{10}H_{12}$ durch Erhitzen wieder zu C_5H_6 depolymerisiert werde. Sie sind also die ersten gewesen, die die wechselseitigen Übergänge dieser beiden Kohlenwasserstoffe, $2C_5H_6 \rightleftarrows C_{10}H_{12}$, erkannt haben.

Einige Jahre darauf haben Kraemer und Spilker[1]) den Kohlenwasserstoff C_5H_6 auch aus dem Steinkohlenteervorlauf isoliert, den dimeren $C_{10}H_{12}$ daraus dargestellt und beide Verbindungen mit denen der eben genannten Forscher identifiziert. Sie haben ferner auf Grund sehr eingehender Untersuchungen die Konstitutionsformeln



aufgestellt, die Beziehungen des monomeren Cyclopentadiens und des Dicyclopentadiens im Sinne der früheren Forscher bestätigt und schließlich auch durch Erhitzen von $C_{10}H_{12}$ die schon von Roscoe beobachtete, höher molekulare Verbindung butterartiger Konsistenz dargestellt.

Die letztere wird dann weiterhin von Kronstein[2]) und von Weger[3]) erwähnt. Der erstere zeigt, daß sie sowohl aus $C_{10}H_{12}$ als auch aus C_5H_6 entstehe, daß sie bei höherer Temperatur restlos in C_5H_6 zerfalle und daß sie demgemäß ein Polycyclopentadien $(C_5H_6)_n$ sei, in dem $n > 2$ sein wird. Weger berichtet, daß dieses Produkt nicht einheitlich sei, sondern aus einer größeren Anzahl Polymerer von sehr verschiedenen Eigenschaften bestände.

In neuerer Zeit hat das Cyclopentadien und sein Dimeres zahlreiche Forscher[4]) beschäftigt in speziellen,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 552 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4151 (1902).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 344 (1909).

[4]) Garelli, Zentralbl. **1896**, II, 883. J. Thiele, diese Annalen **314**, 296 (1901); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 666 (1900); **34**, 68 (1901); diese Annalen **348**, 1 (1906). Noeldechen, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3348 (1900). C. Engler und W. Frankenstein, ebenda **34**,

sehr wertvollen Arbeiten über Additions- und Kondensationsreaktionen. die hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden und sonst aber in keiner näheren Beziehung zu unserem Thema stehen.

Mit der Kinetik der Polymerisationsreaktion des Cyclopentadiens haben sich Etard und Lambert befaßt. Sie setzten die zunehmende Dichte des sich polymerisierenden C_5H_6 als Funktion der Zeit ein und fanden, daß der Vorgang „une action regulière" sei.

Wir versuchten den Reaktionsverlauf zuerst, wie beim Styrol, mit Hilfe von Viscositätsmessungen zu verfolgen[1]), haben aber diesen Weg wegen der großen Flüchtigkeit des monomeren Kohlenwasserstoffes aufgegeben. Viel geeigneter war die Bestimmung der Lichtrefraktion, da die Brechungsexponenten der beiden Kohlenwasserstoffe nach den schon zu Beginn unserer Untersuchung vorliegenden Beobachtungen Landolts[2]) und Eijkmans[3]) große Unterschiede zeigen und man also geringe Änderungen in der Zusammensetzung des Gemisches der monomeren und der dimeren Verbindung mit großer Genauigkeit feststellen kann.

Monomeres Cyclopentadien. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes diente ein von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogenes Dicyclopentadien, das bei etwa 30°

2938 (1901). Eibner, ebenda **36**, 2692 (1903); **39**, 2026 (1906). Albrecht, diese Annalen **348**, 31 (1906). Posner, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 655 (1905). Hofmann und Seiler, ebenda **39**, 3187 (1906). Rule, Journ. of the chem. Soc. **89**, 1339 (1906). Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4426 (1906). Wieland, ebenda **39**, 1492 (1906). Staudinger, ebenda **40**, 1145 (1907). Derselbe u. Göller, ebenda **44**, 521 (1911). Wieland, diese Annalen **360**, 299 (1908). Ross und Race, Zentralbl. **1910**, II, 929.

1) Über refraktometrische Untersuchungen des sich polymerisierenden Styrols soll später berichtet werden.

2) In der Abhandlung von Kraemer und Spilker, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 557 und 558 (1896).

3) Zentralbl. **1903**, II, 989 und **1907**, II, 1211.

schmolz und zunächst durch Destillation unter Atmosphärendruck zu depolymerisieren war. Wir haben hierzu einen Kolben nebenstehender Gestalt (Fig. 1) benutzt.

P_1 und P_2 sind Platinnetze, *A* und *B* sind Thermometer, von denen das erste in die zu depolymerisierende Substanz hineinreicht. Wird nun das technische Präparat oder ein nur teilweise polymerisiertes Cyclopentadien ganz allmählich erwärmt, so steigt *A* und bald auch *B* bis auf 42°. Dies ist die Periode des Entweichens von bereits vorhandenem, in dem Dimeren gelösten C_5H_6. Wird langsam weiter erhitzt, so steigt *A* ziemlich schnell auf 155° und bald darauf auf 166—167°, *B* bleibt konstant bei 41,5—42° stehen. Dies ist die Periode der Depolymerisation des Dimeren. Das in einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Vorlage aufgefangene Destillat wurde möglichst schnell bei 20° refraktometrisch untersucht. Der Brechungsindex für die rote Wasserstofflinie *C* war $n_C^{20°} = 1,44143$. Dieses Präparat, nochmals in gleicher Weise destilliert, gab die Werte $n_C^{20°} = 1,44113$ und für die grüne Wasserstofflinie *F* $n_F^{20°} = 1,45380$, die bei allen späteren und häufiger fraktionierten Präparaten, mit ganz geringen Abweichungen, immer wieder beobachtet wurden. Wir halten dieses Produkt, das zu allen unseren Untersuchungen diente, für ein annähernd reines Cyclopentadien. (Vgl. S. 163).

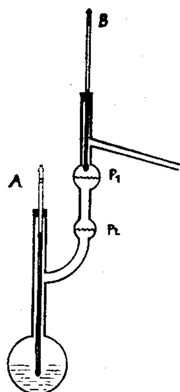


Fig. 1.

Dicyclopentadien. Das durch freiwillige Polymerisation des reinen Cyclopentadiens erhaltene Dimere wird destilliert. Man benutzt hierzu den obigen Kolben, treibt zunächst unter etwas vermindertem Druck das gelöste C_5H_6 ab und destilliert unter vermindertem Druck das Dicyclopentadien in eine stark gekühlte Vorlage. Es siedet unter 24 mm bei 70° und schmilzt bei 32°. Ge-

ringe Beimengungen an dem Monomeren erniedrigen den Schmelzpunkt beträchtlich, so daß z. B. der niedrige Schmelzpunktswert von Etard und Lambert (8°) wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Cyclopentadien zurückzuführen sein wird. Die optischen Konstanten wurden bei höheren Temperaturen bestimmt und auf dem unten angegebenen konstruktiven Wege für 20° ermittelt.

$n_C^{20°} = 1{,}51047 \qquad n_F^{20°} = 1{,}52181$

Gemische des monomeren und dimeren Cyclopentadiens.

Es erscheint nicht unwichtig, die Erscheinungen zu erwähnen, die bei den unter veränderten Bedingungen erfolgenden Depolymerisationen des $C_{10}H_{12}$ auftreten. Werden teilweise polymerisierte Cyclopentadienpräparate in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben unter schneller Temperatursteigerung lebhaft destilliert, so entweicht, wie immer, bei 40—45° das bereits vorhandene C_5H_6. Die nun folgende Fraktion von 45—100°, der Menge nach gering, hatte einmal den Wert $n_C^{20°} = 1{,}46105$, der einem Gehalte von etwa 29 Proz. $C_{10}H_{12}$ entspricht. Die späteren Fraktionen von 165—167°, äußerlich dem monomeren Cyclopentadien ähnlich, hatten Werte $n_C^{20°} = 1{,}48189$ und 1,49517, die weit höhere Gehalte, etwa 59 und 78 Proz. $C_{10}H_{12}$ anzeigen. Bei solchen Destillationen ist also die Depolymerisation des Dimeren sehr unvollkommen; es geht auch bei Atmosphärendruck teilweise unzersetzt über.

Polycyclopentadiene. Hat man die Destillation bis zu der fast beendeten Depolymerisation des Dicyclopentadiens verfolgt, so steigt das Thermometer *A* nochmals langsam von 167° an, um bei 215° für einige Zeit konstant zu bleiben. Neben der Depolymerisation des Dimeren setzt eine neue Reaktion ein unter Bildung von Polycyclopentadienen, die beim Erkalten zu jener oben erwähnten Masse butterartiger Konsistenz erstarren. Wir haben sie chemisch nicht näher untersucht[1]), sondern

[1]) Über einige optische Werte siehe unten.

nur konstatiert, daß sie bereits bei 215—220° (dem von Roscoe angegebenen Zersetzungspunkte) unter Bildung reichlicher Mengen C_5H_6 zerfällt und daß sie durch fraktionierte Extraktion mit Lösungsmitteln in verschiedene Bestandteile zerlegt werden kann. So erhielten wir eine in Äther schwer lösliche, weiße Substanz, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 280° schmilzt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Benzol und kaltem Nitrobenzol, leichter in geschmolzenem Naphthalin. In heißem Nitrobenzol löst sie sich, anscheinend unter Depolymerisation.

Der Verlauf der Polymerisation

wurde teils im Dunkeln, teils im Lichte verfolgt. Die Dunkelversuche, die am eingehendsten studiert wurden, beziehen sich auf sehr verschiedene Temperaturen, von − 80° aufwärts bis über 100°. Über dem Versuchsobjekte lagerte teils Luft teils Kohlensäure.

A. *Dunkelversuche bei 20° in Gegenwart von Luft.* Frisch destilliertes, in eine Glasstöpselflasche eingeschlossenes Cyclopentadien wird in einem Thermostaten bei 20° in absoluter Dunkelheit belassen. Nach bestimmten Zeiten werden Proben entnommen und möglichst schnell in einem Pulfrichschen Refraktometer untersucht. Der auf das Prisma aufgekittete Glaszylinder dieses Instrumentes hatte eine besondere, von H. Ley[1]) angegebene Konstruktion, die das Versuchsobjekt hermetisch von der äußeren Luft abzuschließen gestattete und die sich bei den Messungen mit dem leichtflüchtigen Cyclopentadien sehr gut bewährte. Die Messungstemperatur war hier und in der Mehrzahl später zu besprechen-

---

[1]) Das Instrument, von Carl Zeiss in Jena hergestellt, ist in der Dissertation von Max Ulrich, Leipzig 1910, abgebildet und beschrieben. Es diente bereits zu unseren Versuchen mit den Allo- und Isozimtsäuren [Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2736 (1911)], bei denen ja auch die möglichste Isolierung der Schmelzen von den in der Luft vorhandenen krystallinischen Keimen vonnöten war.

der Fälle 20°. Die untersuchten Substanzmengen durften nie wieder in die Flasche zurückgegeben werden, da während des Umfüllens ein Teil des leicht flüchtigen Cyclopentadiens aus dem partiell polymerisierten Präparate verdunstete und somit eine Konzentrationsänderung des Präparates verursachte.

Dunkelversuch I.

Versuchstemperatur 20°.

Zeiten nach der ersten Messung	$n_C^{20°}$	Ungefährer Gehalt an $C_{10}H_{12}$	$n_F^{20°}$	Dispersion $n_F - n_C$
kurz nach der 3. Destillation	1,44113	0%	1,45380	0,01267
5½ Stdn.	1,44717	8	1,45973	0,01256
24	1,46652	36	1,47882	0,01230
50½	1,48089	57	1,49297	0,01208
74½	1,48881	69	1,50071	0,01190
93½	1,49303	75	1,50079	0,01173
130½	1,49839	83	1,50993	0,01154
170	1,50180	88	1,51331	0,01150
312	1,50667	95	1,51806	0,01139
504	1,50898	98	1,52036	0,01138
696	1,51002	99	1,52140	0,01138

Die Werte für n_C und n_F konnten alle direkt bestimmt werden, da die Untersuchungsobjekte, auch die mit sehr hoher Konzentration von $C_{10}H_{12}$, eine homogene, durchsichtige, zähflüssige Masse waren. Die jeweiligen Beimengungen von C_5H_6 genügten, um den Schmelzpunkt des $C_{10}H_{12}$ unter 20° herabzudrücken. Nach 3—4 Wochen erreichten die Werte nahezu den für reines Dicyclopentadien. Läßt man längere Zeit, etwa 10 Wochen, bei 20° stehen, so wird die Masse fest, wie reines Dicyclopentadien.

Die Zahlen der dritten Spalte obiger Tabelle sind (ebenso wie in allen übrigen Fällen) berechnet unter der Voraussetzung, daß der Brechungsindex proportional dem Prozentgehalt an $C_{10}H_{12}$ wächst. Da diese Beziehung

aber nur angenähert gilt[1]), können diese Werte auch nur das *ungefähre* Prozentverhältnis der beiden ineinander gelösten Stoffe anzeigen. Sie wurden lediglich angeführt, um eine oberflächliche Orientierung über den Polymerisationsgrad des Cyclopentadiens zu ermöglichen.

Man erkennt hieraus und aus der beigefügten Kurve (Fig. 2), daß die Polymerisation, wie schon Etard und

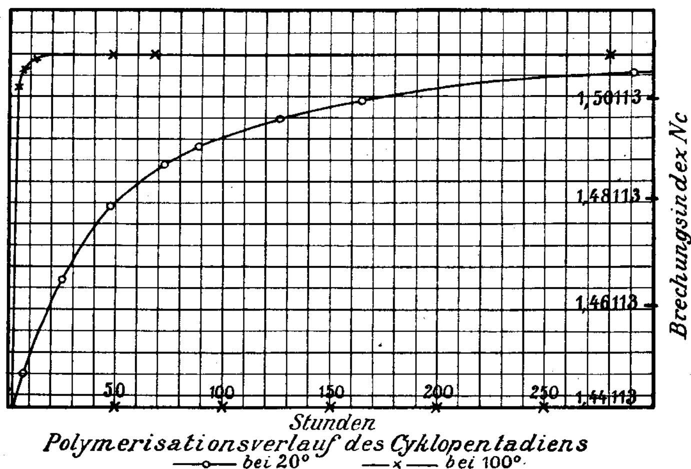


Fig. 2.

Lambert fanden, zuerst schnell und dann allmählich immer langsamer verläuft. Die Dispersion nimmt mit steigendem Gehalte an $C_{10}H_{12}$ ab.

Um nun (im Hinblick auf die ganz andersartigen

[1]) Die anfängliche Absicht, Korrekturen, etwa nach J. von Zawidsky, Zeitschr. physik. Chem. 35, 138 (1900), anzubringen, haben wir aufgegeben, weil die hierzu erforderlichen Operationen der Wägung und Mischung der beiden Kohlenwasserstoffe, der Einbringung ihrer gallertartigen Gemische in den Zylinder des Refraktometers wegen der großen Flüchtigkeit und schnellen Polymerisierbarkeit des Monomeren eine Reihe von Fehlern bedingten und so die Resultate ungünstig beeinflussen mußten. Die Beschaffenheit der Untersuchungsobjekte erschwert eben solche genauen quantitativen Bestimmungen recht bedeutend.

Erscheinungen beim Styrol) gerade die Anfangsstadien der Polymerisation genauer zu charakterisieren, wurden bei einer zweiten Versuchsreihe schon nach kleineren Zeiträumen Proben in der eben beschriebenen Weise entnommen und bei der Versuchsreihe III das Cyclopentadien dauernd in dem konstant auf 20° erwärmten, verschlossenen Zylinder des Refraktometers belassen. Wir geben nur die Indices für die *C*-Linie an.

Dunkelversuch II.
Versuchstemperatur 20°.

Zeiten nach der ersten Messung	$n_C^{20°}$
0 Min.	1,44113
18	1,44163
66	1,44255
91	1,44305
23¹/₄ Stdn.	1,46601
48³/₄	1,48099
73	1,48885
162	1,50088
330	1,50621
724	1,50995

Dunkelversuch III.
Versuchstemperatur 20°.

Zeiten nach der ersten Messung	$n_C^{20°}$
0 Min.	1,44113
18	1,44153
44	1,44213
49	1,44229
68	1,44259
73	1,44275
92	1,44312
106	1,44360
124	1,44378
145	1,44425
153	1,44440
160	1,44455
169	1,44475
179	1,44501

Die Polymerisation setzt also direkt nach der Destillation des Präparates ein. Eine Zeichnung von separaten Kurven erübrigt sich, da sich die Werte in die erste Kurve einbeziehen lassen.

B. *Dunkelversuche bei 20° in Gegenwart von Kohlensäure.* Da nach C. Engler und W. Frankenstein und nach Weger sowohl das monomere als auch das dimere Cyclopentadien unter bestimmten Bedingungen mit Sauerstoff reagiert, war es angezeigt, bei Abschluß der Luft zu arbeiten. Die Anordnung der beiden folgenden Parallelversuche war ähnlich wie oben; nur wurde das

Cyclopentadien in einem Kohlensäurestrom destilliert und dann während der ganzen Dauer des Versuches unter Kohlensäure aufbewahrt. Ein fortgesetztes Überleiten des Gases wurde unterlassen, da hierdurch das leichtflüchtige Untersuchungsobjekt teilweise verdampft wäre.

Dunkelversuch IV.

Zeit nach der ersten Messung	$n_C^{20^0}$	Ungefährer Gehalt an $C_{10}H_{12}$
23½ Stunden	1,44113	0 Proz.
48½ "	1,46671	37 "
73 "	1,48020	57 "
167 "	1,48857	69 "
330½ "	1,50043	86 "
572 "	1,50652	95 "
—	1,50921	99 "

Dunkelversuch V.

Zeit nach der ersten Messung	$n_C^{20^0}$	Ungefährer Gehalt an $C_{10}H_{12}$
23 Stunden	1,44113	0 Proz.
48 "	1,46641	37 "
72½ "	1,47991	56 "
162½ "	1,48838	68 "
282 "	1,50007	85 "
572½ "	1,50589	94 "
—	1,50898	98 "

Diese unter sich und mit den früheren übereinstimmenden Resultate zeigen, daß die Reaktion bei Gegenwart von Luft oder von Kohlensäure in gleicher Weise verläuft. Wir haben daher die nun folgenden Versuche nur in Anwesenheit der Luft ausgeführt.

C. *Dunkelversuche bei Temperaturen unter 20⁰ bei Gegenwart von Luft.* Für diese Versuche wurde das Cyclopentadien direkt in die gekühlten Gefäße hineindestilliert.

Bei — 80⁰. 4 Stunden im Äther-Kohlensäuregemisch. Keine meßbare Polymerisation.

Bei — 15⁰. 2 Stunden im Eis-Kochsalzgemisch. $n_C^{20^0}$ = 1,44143, entsprechend einem Gehalte von $^1/_2$ Proz. $C_{10}H_{12}$, der bei + 20⁰ schon in 10—12 Minuten erreicht wird.

D. *Dunkelversuche bei Temperaturen zwischen + 20⁰ und + 100⁰ bei Gegenwart von Luft.* Frisch destilliertes Cyclopentadien wird in zugeschmolzenen Röhrchen auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Versuchs-temperatur	Erhitzungs-dauer	$n_C^{20^0}$	$n_F^{20^0}$	Ungefährer Gehalt an $C_{10}H_{12}$
+ 65⁰	3 Stunden	1,48933	—	70 Proz.
+ 65	6 „	1,50109	—	87 „
+ 80⁰	6 Stunden	1,50585	—	94 Proz.
100⁰	40 Minuten	1,50401	—	— Proz.
100	2 Stunden	1,50898	1,52036	98 „
100	6 „	1,50948	—	— „
100	48 „	1,51047 [1])	—	100 „
100	70 „	1,51047	1,52181	100 „

[1]) Während alle bisher erhaltenen Polymerisationsprodukte, auch die von etwa 99 Proz. $C_{10}H_{12}$, durchsichtig waren, erwiesen sich diese nach 48 bzw. 70stündiger Erhitzung entstandenen Produkte als eine feste undurchsichtige Masse. Ihre Brechungsindices konnten daher nur bei Temperaturen oberhalb 20⁰ gemessen werden.

Produkt nach 48stündigem Erhitzen		Produkt nach 70stündigem Erhitzen		
Mess.-Temp.	Ablesungswinkel für *C*	Mess.-Temp.	Ablesungswinkel für *C*	Ablesungswinkel für *F*
29,5⁰	35⁰ 27′	32,5⁰	35⁰ 42′	36⁰ 58′
27,9	35⁰ 20′	31,2	35⁰ 35—36′	—
25,0	35⁰ 7′	30,9	35⁰ 34′	—
24,0	35⁰ 2′	30,2	35⁰ 32′	36⁰ 48′
—	—	29,1	35⁰ 25′	—
—	—	25,8	35⁰ 11′	36⁰ 26—27′
—	—	24,7	35⁰ 5′	—

Trägt man die Werte für Temperatur und Ablesungswinkel in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die in der neben-

Fassen wir nun die Resultate sämtlicher Dunkelversuche zusammen, so ergibt sich, daß die Polymerisation des Cyclopentadiens einen dem Massenwirkungsgesetz entsprechenden Verlauf nimmt. Der Temperaturcoeffizient ist für das Gebiet bis zu 100° $\frac{K_T \pm 10}{K_T} = 2$, wie bei der Mehrzahl anderer Dunkelreaktionen. Bis zu 100° erfolgt die Polymerisierung praktisch stets nach der Gleichung $2\,C_5H_6 = C_{10}H_{12}$; man erhält als einziges Endprodukt immer nur das Dicyclopentadien.

---

stehenden Fig. 3 verzeichneten Punkte, die sich zu einer fast geraden Linie verbinden lassen. Durch Verlängerung der Linien bis

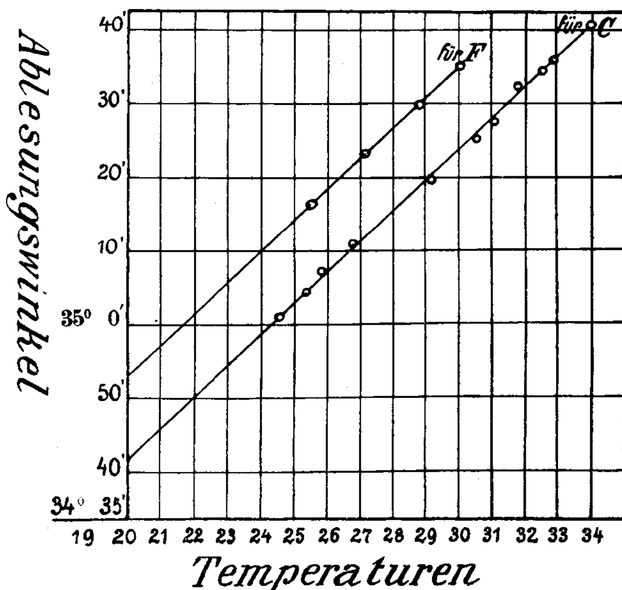


Fig. 3.

zur senkrechten Achse kann man den theoretischen Ablesungswinkel für 20° ermitteln. Für die *C*-Linie 34° 43′ und für die *F*-Linie 35° 58′. Nach Anbringung einer Korrektur um − 4′ ergeben sich $n_C^{20°} = 1{,}51047$ und $n_F^{20°} = 1{,}52181$, Größen, die wir in gleicher Weise auch für das im Vakuum destillierte Dicyclopentadien gefunden haben.

Als wir diese Versuche fast beendigt hatten, berichteten Auwers und Eisenlohr[1]) ebenfalls über das Cyclopentadien. Sie schließen aus Dichtemessungen und aus anderen Beobachtungen, daß C_5H_6 sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit polymerisiere und daß, da dieser Vorgang bei der zur Reinigung der Substanz unvermeidlichen Destillation noch weit schneller vor sich gehe, die Gewinnung eines auch nur annähernd reinen monomolekularen Produktes nicht möglich sei.

Wir bestätigen natürlich die erste Folgerung in vollem Maße, glauben aber doch bezüglich der Reinheit unseres Präparates auf Grund eigener Erfahrungen zu einer etwas abweichenden Ansicht gekommen zu sein. Unser Cyclopentadien polymerisiert sich beispielsweise bei -15^0 in 2 Stunden nur zu einem halben Prozent. Das Erhitzen zum Zwecke der Destillation bedingt zwar eine weit schnellere Polymerisation, beeinträchtigt aber nicht die Zusammensetzung des Destillates, da ja das gebildete Dicyclopentadien bei der erhöhten Temperatur gleich wieder umgekehrt depolymerisiert wird und da das neu gebildete Cyclopentadien bei geregelter Depolymerisation zum größten Teile allein, ohne wesentliche Beimengungen von Dicyclopentadien überdestilliert. Wir glauben dieses um so mehr annehmen zu dürfen, als der Siedepunkt und der Brechungsexponent eines mehrfach hintereinander destillierten Cyclopentadiens innerhalb ganz geringer Abweichungen konstant bleibt. Der von uns beobachtete Wert $n_C^{20^0} = 1{,}44113$ stimmt überdies sehr angenähert überein mit den Werten $n_C^{16,1} = 1{,}44252$ und $n_C^{16,3} = 1{,}44217$, die von Auwers und Eisenlohr für zwei verschiedene Cyclopentadienpräparate gefunden worden sind.

Wenn nun das übergehende gasförmige Cyclopentadien sich auch von dem Momente der Verflüssigung an gleich

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 820 (1910).

wieder zu polymerisieren beginnt, und man also einen absolut reinen Kohlenwasserstoff niemals gewinnen wird, so enthält das eben kondensierte, sofort stark gekühlte und von uns gemessene Cyclopentadien doch so wenig des Dimeren, daß man es wohl als fast einheitlich betrachten kann.

Dies schließt aber natürlich nicht aus, daß, wie Auwers und Eisenlohr mit besonderem Nachdruck hervorheben, große Vorsicht bei Arbeiten mit Cyclopentadien vonnöten ist. Wir möchten eine solche nicht nur für Refraktions- und andere Messungen empfehlen, sondern auch für alle chemischen Umsetzungen, bei denen dieser Kohlenwasserstoff ohne Lösungsmittel[1]) und nur allein mit dem reagierenden Stoffe zur Verwendung kommt. Erfolgt die Umsetzung langsam, so ist die reichliche Bildung des Dicyclopentadiens oder eines seiner Derivate unvermeidlich, vorausgesetzt, daß nicht etwa das einwirkende Ingredienz als negativer Katalysator bei der Polymerisationsreaktion fungiert. Solche negative Katalysatoren aufzufinden, besonders solche, die nicht mit dem Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Derivaten reagieren, wäre für die Konservierung des Cyclopentadiens natürlich von großer Bedeutung.

E. *Dunkelversuche bei 135° in Gegenwart von Luft.*

(Versuchsanordnung wie bei D.) Messungen, wie immer, bei 20°.

Erhitzungsdauer	$n_C^{20^0}$	Bemerkungen über den Zustand des erhitzten Produktes
1/2 Stunde	1,50966	flüssig
4 1/2 Stunden	1,51926	zuerst flüssig, trübt sich allmählich unter
8 „	1,52369	Abscheidung eines weißen Körpers.
12 „	—	fest, schwachgelb, hoher Schmelzpunkt.

Der Brechungsexponent erreicht nach 1/2stündigem Erhitzen nahezu den Wert für Dicyclopentadien, übersteigt ihn aber nach längerem Erhitzen sehr beträchtlich. Wiederholungen dieser Versuche lieferten keine

[1]) Die Polymerisationsgeschwindigkeit in Lösungen ist bisher nicht untersucht worden.

flüssigen, sondern vielmehr direkt die hochschmelzenden gelblichen Produkte. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß das Cyclopentadien schon beim Erhitzen im Rohre auf 135° nicht mehr allein in das Dicyclopentadien, sondern in die bereits oben erwähnten Polycyclopentadiene[1]) übergeht und daß daher die bei 20° noch flüssigen Erhitzungsprodukte teilweise wenigstens unterkühlte Lösungen der Polycyclopentadiene in dem dimeren und wahrscheinlich auch dem monomeren Kohlenwasserstoffe sein werden. Die Polycyclopentadiene haben höhere Brechungsexponenten als die niedermolekularen Kohlenwasserstoffe.

Der Reaktionsverlauf ist also bei 135° wesentlich anders als bei Temperaturen bis zu 100°. Die Ausbeute an Polycyclopentadienen ist beim Erhitzen im geschlossenen Rohre naturgemäß größer als bei der Destillation, da das ursprünglich vorhandene und das aus intermediär gebildetem Dimeren entstandene Cyclopentadien im ersten Falle nicht entweichen kann und so der weiteren Polymerisation anheimfällt.

F. *Lichtversuche.*

Bei 22,3°. Frisch destilliertes Cyclopentadien wurde in flachen Küvettenflaschen in einem auf 22,3° erwärmten Thermostaten durch eine Bogenlampe aus $^3/_4$ m Entfernung belichtet. Der Lichtbogen war in gleicher Höhe wie das Belichtungsgefäß. In demselben Thermostaten wurde zu gleicher Zeit ein Parallelversuch im Dunkeln ausgeführt.

Versuchstemperatur: 22,3°. Messungstemperatur: 20°.

Zeit seit der Destillation	Belichtungsstunden	Lichtversuch n_C^{20}	Dunkelversuch n_C^{20}
sofort	—	1,44113	1,44113
48 Stunden	8	1,48579	1,48536
7 Tage	24	1,50300	1,50235

[1]) Roscoe und Kronstein (a. a. O.) haben diese Polymerisationsprodukte erst bei einer oberhalb 135° liegenden Temperatur erhalten.

Bei tieferen Temperaturen: Bei diesen Versuchen legten wir auf die Konstanz der Temperatur und der Lichtintensität keinen Wert. Uns lag daran, einige Parallelversuche bei veränderten, aber unter sich gleichen Bedingungen auszuführen. Zwei Glasgefäße, ein Belichtungs- und ein Dunkelgefäß, wurden gleichzeitig mit frisch destilliertem Cyclopentadien beschickt und dann nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure im Freien unter Wasser aufbewahrt.

1. Versuchstemperatur: 1—2° im Mittel (Eiswasser).

Zeit seit der Destillation	Versuch bei Tageslicht n_C^{20}	Dunkelversuch n_C^{20}
sofort	1,44113	1,44113
3 Tage	1,45778	1,45706
6 „	1,47749	1,47642
14 „	1,48952	1,48905

2. Versuchstemperatur: etwa 5—8° (Winterkälte).

Zeit seit der Destillation	Versuch bei Tageslicht n_C^{20}	Dunkelversuch n_C^{20}
sofort	1,44113	1,44113
3½ Tage	1,46027	1,45977
44 „	1,50912	1,50872

Bei weiteren Parallelversuchen, bei denen die Belichtungsgefäße aus Quarz waren, lagen die Verhältnisse ähnlich; so differierten bei zwei Parallelversuchen die Werte um nur 1—2 Einheiten in der vierten Dezimale.

Die Abweichungen zwischen den Resultaten zweier Parallelversuche sind so gering, daß sie zum Teil auf Ablesungs- und Versuchsfehler (Temperaturdifferenzen) geschoben werden können. Nur unter Berücksichtigung der Tatsache, daß durchweg die Lichtversuche die etwas höheren Werte geliefert haben, wird von einer Beschleunigung der Polymerisation durch das Tageslicht gesprochen werden können. Die Polymerisation des Cyclopentadiens

ist also jedenfalls sehr wenig abhängig von der Lichtintensität.

Wir beabsichtigen diese Versuche unter Verwendung anderer Lichtquellen, z. B. der Quarz-Quecksilberlampe fortzusetzen, um zu erfahren, ob nicht doch vielleicht eine starke ultraviolette Strahlung eine etwas größere Beschleunigung des Polymerisationsprozesses bedingen könnte. Solche Versuche sind um so mehr angezeigt, als das Cyclopentadien eine nur im äußersten Ultraviolett absorbierende Substanz ist, deren Reaktionen naturgemäß nur durch Lichtstrahlen von sehr geringer Wellenlänge beeinflußt werden können.

Ein Vergleich aller dieser Resultate mit den früher bei dem Styrol gewonnenen führt zu folgendem Endergebnis.

1. *Die Produkte der spontanen Polymerisationen.* Das Cyclopentadien bildet bis zu 100° hauptsächlich das Dicyclopentadien $C_{10}H_{12}$, bei höheren Temperaturen, beispielsweise schon bei 135°, auch Polycyclopentadiene $(C_5H_6)_n$, $n > 2$. — Das Styrol liefert bei allen bisher untersuchten Temperaturen nur das Metastyrol, ein Polymeres von sehr hohem Molekulargewicht.[1]) (Das flüssige Distyrol entsteht nicht auf spontanem Wege.)

2. *Polymerisationen bei Abwesenheit von Licht.* Cyclopentadien polymerisiert sich im Dunkeln sehr schnell, bei 20° in 30 Tagen bis zu etwa 100 Proz. Die Reaktion setzt gleich zu Anfang mit großer Geschwindigkeit ein, um sich dann in den späteren Stadien, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, zu verlangsamen. (Normaler Prozeß.) — Styrol polymerisiert sich im Dunkeln sehr langsam; ein frisch destilliertes Präparat bleibt sogar anfangs, auch bei höheren Temperaturen, eine Zeitlang unverändert; erst wenn eine Prädisposition zur

---

[1]) Diese Annalen **371**, 265—269 (1909).

Polymerisation geschaffen ist, setzt auch hier die Reaktion schneller ein (autokatalytischer Prozeß).[1])

3. *Einfluß des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.* Bei der Polymerisation des Cyclopentadiens ist das Tageslicht nach den bis jetzt vorliegenden Messungen von nur geringem Einflusse. Die Geschwindigkeit der Dunkelpolymerisation ist an sich schon so groß, daß der photochemische Effekt, d. h. die durch eine Lichtabsorption hervorgerufene Beschleunigung, nur wenig ins Gewicht fällt. — Beim Styrol dagegen beschleunigt das Licht die Polymerisation sehr beträchtlich. Ein 54 stündiges Belichten mit der Quarz-Quecksilberlampe bewirkt die Bildung von etwa 4 Proz. Metastyrol, während in derselben Zeit bei Dunkelheit keine nachweisbare Polymerisation erfolgt. Ein vorbelichtetes Styrol polymerisiert sich weit schneller als ein nicht vorher belichtetes. (Phänomen der photohemischen Nachwirkung.)

4. Die Temperaturkoeffizienten beider Reaktionen sind verschieden. Für Cyclopentadien = 2, für Styrol (Lichtreaktion) = 1,34, also ein verhältnismäßig kleiner Wert, wie bei vielen anderen photochemischen Prozessen.

Diese Gegenüberstellung lehrt, wie prinzipiell verschieden solche Polymerisationen verlaufen können. Unsere weitere Aufgabe wird daher sein, andere Prozesse in ähnlicher Weise zu studieren, um an der Hand eines umfangreicheren Tatsachenmaterials etwaige Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Reaktionsverlaufe und der Konstitution der polymerisierbaren Substanzen aufzudecken.

---

[1]) Diese Annalen **371**, 276 (1909).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Kiel.

Reduktionen in der Glyoxalinreihe[1];

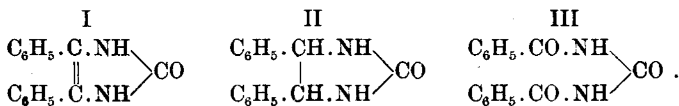
von *Heinrich Biltz.*

(Eingelaufen am 6. Juni 1912).

I. Über die Reduktion von Diphenylglyoxalon;

von *Heinrich Biltz.*

Diphenylglyoxalon (I) ist gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Im saueren Medium wird es überhaupt nicht angegriffen: so nicht beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Zink, gleichgültig ob konz. Salzsäure zugesetzt wird oder nicht; selbst nicht bei 12 stündigem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180°.[2]) Ebensowenig wird es in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Natriumstannit verändert: auch nicht durch Natrium und Alkohol bei Zimmertemperatur oder bei 40°. Erst bei Siedehitze wirkt Natrium auf seine absolut-alkoholische Lösung ein. Dabei werden zwei Wasserstoffatome angelagert, und es entsteht in etwa 50 Proz. Ausbeute ein *Diphenyldihydroglyoxalon vom Schmelzp. 292—293°*, dem ich die Formel (II) zuschreibe.



Für diese Stellung der neu eingetretenen Wasserstoffatome spricht die Erfahrung, daß Diphenylglyoxalon

---

[1]) Diese und die folgenden Untersuchungen wurden in den letzten fünf Jahren ausgeführt und jeweils nach Abschluß niedergeschrieben. Des Zusammenhangs wegen werden sie erst jetzt veröffentlicht.

[2]) H. Biltz u. C. Stellbaum, diese Annalen **339**, 293 (1905). Der Versuch wurde neuerdings wiederholt und bestätigt.

bei allen bisher untersuchten Umsetzungen, so bei Einwirkung von Oxydationsmitteln und von Halogenen stets an der Doppelbindung 4,5 angegriffen wird. Die Wahrscheinlichkeit ist also groß, daß die Reduktion an derselben Stelle einsetzt. Eine Bestätigung findet diese Vermutung im Verhalten des neuen Stoffes: er reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit Brom oder mit Kaliumpermanganat, enthält also jedenfalls die Doppelbindung 4,5, auf der die bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit des Diphenylglyoxalons beruht, nicht mehr. Erst bei energischer Oxydation mit Chromsäure ließen sich die zwei Wasserstoffatome abspalten, worauf das zurückgebildete Diphenylglyoxalon in bekannter Weise zu Dibenzoylharnstoff (III) aufgespalten wurde. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden die Iminowasserstoffatome durch Acetyl ersetzt, wie ich das früher für den Iminowasserstoff der Glyoxalone als charakteristisch nachgewiesen habe.[1]) Es besteht wohl kein Zweifel an der Konstitution dieses Diphenyldihydroglyoxalons.

Neben dem 4,5-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon wird bei der Reduktion in geringer Menge ein *leichter lösliches, schon bei 245—246°* *schmelzendes Isomeres* gebildet, dessen Trennung und Reinigung viel Mühe machte und auch jetzt noch nicht ganz einfach ist. Es enthält jedenfalls noch den Glyoxalonring: einmal ist es ein verhältnismäßig beständiger Stoff; ferner kann es durch Oxydation in Dibenzoylharnstoff übergeführt und — wenn auch nur teilweise — in Diphenylglyoxalon zurückverwandelt werden.

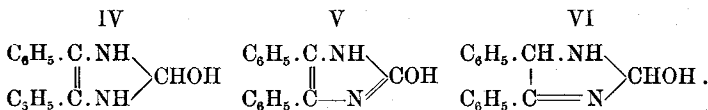
Der nächstliegende Gedanke war, daß die beiden Diphenyldihydroglyoxalone stereoisomer seien, entsprechend der Stereoisomerie der Diphenylglyoxalon-4,5-glykoläther.[2]) Das ist aber nicht der Fall: trotz zahlreicher

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4799 (1907).

[2]) H. Biltz, diese Annalen **368**, 156 (1909).

diesbezüglicher Versuche gelang es niemals, auch nicht spurenweise, das eine der beiden Isomeren in das andere zu verwandeln; auch zeigen sie beide in wesentlichen Punkten so erhebliche Unterschiede in ihrem Verhalten, daß sterische Isomerie ausgeschlossen ist. Also ist Strukturisomerie anzunehmen, deren Aufklärung nicht leicht war und zum Teil gerade deshalb besonderen Reiz bot.

Für den Platz der Wasserstoffanlagerung an Diphenylglyoxalon kommen folgende Möglichkeiten in Frage: entweder nimmt die Doppelbindung 4,5 zwei Wasserstoffatome auf, wobei das im Vorstehenden besprochene, bei 292—293° schmelzende Diphenyldihydroglyoxalon entsteht; oder es wird die Gruppe CO zu CHOH reduziert, und ein Stoff der Formel IV gebildet. Diphenylglyoxalon kann anderseits aber auch in seiner tautomeren Form V reagieren. Durch Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung 2,3 würde sich derselbe Stoff IV, durch Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung 4,5 aber das bei 292—293° schmelzende Diphenyldihydroglyoxalon ableiten. Da in der Enolform des Diphenylglyoxalons aber konjugierte Doppelbindungen vorliegen, kann Wasserstoff sich schließlich an die Stellen 2 und 5 anlagern, und ein Diphenyldihydroglyoxalon der Formel VI entstehen. Hiernach kämen für das bei 245—246° schmelzende



Isomere die Formeln IV und VI in Frage. *Das chemische Verhalten des Stoffes spricht, wie im folgenden gezeigt werden soll, für die Formel (VI).*

Wie diese Formel VI es verlangt, werden beim Kochen des Stoffes mit Essigsäureanhydrid zwei Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt. Formel IV würde eine Triacetylverbindung erwarten lassen; immerhin wäre möglich, daß dem Eintritte dreier Acetyle an die drei

benachbarten Atome sterische oder sonstige Hinderungen entgegenstehen, die nur die Bildung einer Diacetylverbindung zulassen. Unter diesen Umständen war die Feststellung wichtig, daß beide Acetyle verschieden fest, also wahrscheinlich auch verschiedenartig gebunden sind: bei vorsichtiger Verseifung ließ sich das eine Acetyl abspalten und eine Monoacetylverbindung gewinnen. Gerade ein solches Verhalten entspricht der Formel VI, während es bei Formel IV zu der nicht recht plausibeln Annahme führen würde, daß das eine Acetyl am Hydroxyl, das andere an einem der zwei Imide substituiert habe.

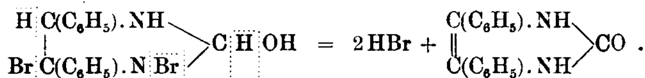
Das Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 245—246°, erwies sich als ungesättigt. Das würde im Einklange stehen mit den beiden in Betracht kommenden Formeln IV und VI. Die Eigenschaften der erhaltenen Additionsprodukte schließen aber die Formel IV aus.

Brom wird schon bei Zimmertemperatur glatt addiert; und zwar wird 1 Mol. fest gebunden, während ein Überschuß an Brom — wohl perbromidartig — locker zurückgehalten wird. Ein analoges Verhalten ist schon mehrfach bei ähnlichen Stoffen gefunden worden. Beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd wurde der Bromüberschuß im Laufe einer oder einiger Wochen langsam abgegeben. Wichtig ist nun die Beobachtung, daß das Dibromid durch weitere Zugabe von Brom nicht verändert wird. Würde es sich von einem Stoffe der Formel IV ableiten, die Bromatome also in den Stellungen 4 und 5 tragen, so wäre nach allem, was wir über die Bromierung von Diphenylglyoxalon wissen[1]), zu erwarten, daß zwei weitere Bromatome substituierend in die Parastellen der Phenyle eintreten. Da das nicht der Fall ist, gewinnt Formel VI wesentlich an Wahrscheinlichkeit. Das angelagerte

---

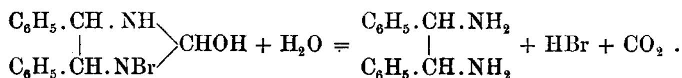
[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1754, 1761 (1908). Diese Annalen **368**, 262 (1909).

Brom wird vom Dibromid beim Erhitzen oder beim Übergießen mit Alkohol leicht wieder abgegeben, wobei das Ausgangsmaterial größtenteils wieder zurückentsteht. Nebenher bildet sich in etwa 20 Proz. Ausbeute Diphenylglyoxalon; ich formuliere unter Annahme der Formel VI folgendermaßen:



Formel IV würde für den Übergang in Diphenylglyoxalon nur eine komplizierte Erklärung zulassen.

Interessant war das Verhalten der isomeren Diphenyldihydroglyoxalone gegen Bromwasserstoff. Das bei 245—246° schmelzende Isomere löste sich in bromwasserstoffgesättigtem Chloroform; beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Additionsprodukt und konnte leicht gereinigt und umkrystallisiert werden; es besaß also einen gewissen Grad von Beständigkeit. Ich nehme deshalb an, daß sich Bromwasserstoff an die Doppelbindung angelagert hat, und zwar — unter Voraussetzung der Formel VI — Brom in Stelle 3 und Wasserstoff in Stelle 4. Die Bindung ist aber locker: schon beim Erwärmen oder Übergießen des Monobromids mit Alkohol findet Spaltung und Rückbildung des Diphenyldihydroglyoxalons vom Schmelzp. 245—246° statt. Wird das Monobromid oder das bei 245—246° schmelzende Diphenyldihydroglyoxalon mit Eisessig gekocht, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, so unterbleibt die eben beschriebene Bromwasserstoffabspaltung; dafür tritt das in Stellung 2 stehende Kohlenstoffatom aus, und es bildet sich das bromwasserstoffsaure Salz des *meso-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthans:*



Diese Umsetzung erweist die Stellung des angelagerten Broms und Wasserstoffs. Da die *meso*-Form

der Base entsteht, muß *vor* Aufspaltung des Ringsystems am Kohlenstoff 4 ein Wasserstoff stehen, während das am Stickstoffatome 3 haftende Brom die Bindung eben dieses Stickstoffs zum Kohlenstoffatome 2 nach einem letzthin von mir entwickelten Prinzipe[1]) lockert und somit die Abspaltung dieses Kohlenstoffes einleitet.

Das isomere Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzpunkt 292—293°, verhielt sich nur scheinbar ähnlich. Es löste sich ebenfalls in Chloroform beim Einleiten von Bromwasserstoff. Aus dieser Lösung konnte aber, selbst bei vorsichtigstem Operieren, kein Additionsprodukt isoliert werden. Ich folgere daraus, daß in diesem Falle der Bromwasserstoff sich nicht an eine — auch sonst nicht nachweisbare — Doppelbindung gelagert hat, sondern nur locker unter Salzbildung aufgenommen ist; beim Herabgehen der Bromwasserstoffkonzentration in der Umgebung wird er wieder abgespalten. Beim Kochen mit bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig wird Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 292—293°, ebenfalls zu 1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan aufgespalten; auch hier bildet sich die *meso*-Form, da die Kohlenstoffatome 4 und 5 von vornherein abgesättigt sind. Die Spaltung verläuft aber wesentlich langsamer als beim Isomeren; was verständlich ist, da hier das einen lockernden Einfluß ausübende Brom am Stickstoff 3 fehlt.

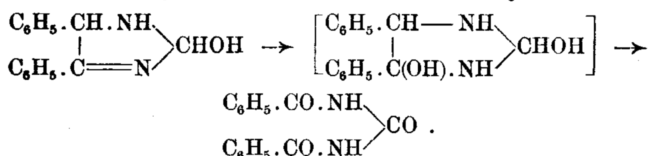
Der ungesättigte Charakter des Diphenyldihydroglyoxalons, Schmelzp. 245—246°, tritt auch bei der Oxydation zutage. Es wird bei Zimmertemperatur durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von wäßrigem Aceton langsam, aber weitgehend in Dibenzoylharnstoff übergeführt. Der langsame Verlauf dieser Oxydation spricht gegen einen Körper von der Formel IV, der an der Doppelbindung 4,5 leicht und schnell aufoxydiert werden müßte; ebenso wie Diphenylglyoxalon[2]) unter den gleichen Be-

---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1632 (1910).

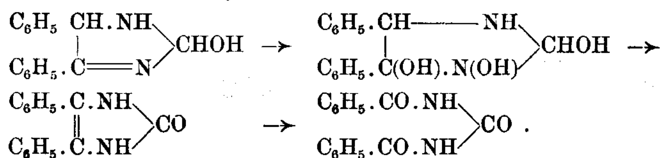
[2]) H. Biltz, diese Annalen **368**, 175 (1909).

dingungen rasch oxydiert wird. Für Formel VI wäre die Umsetzung in folgender Weise zu interpretieren: zunächst lagert sich Wasser an, und zwar Hydroxyl in Stellung 4, Wasserstoff in Stellung 3, worauf sich Wasser an 4 und 5 abspaltet; gleichzeitig wird die so gebildete Doppelbindung 4,5 unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome gesprengt, und in Stellung 2 zwei Wasserstoffe aboxydiert:



Der Vorgang selbst und die Erklärung entspricht völlig der Oxydation des 4,5-Diphenyl-5-äthoxy-isoglyoxalons und der damals gegebenen Interpretation.[1])

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit, die sich auf Erfahrungen der folgenden Arbeit stützt, wäre die, anzunehmen, daß sich an die Doppelbindung zwei Hydroxyle anlagern, daß dann 2 Mol. Wasser austreten, und schließlich das dadurch gebildete Diphenylglyoxalon zu Dibenzoylharnstoff oxydiert wird:



Gegen Formel IV sind des weiteren noch folgende Bemerkungen zu machen. Es ist Herrn Dr. K. Seydel[2]) und mir neuerdings geglückt, ein Tetrahydroglyoxalinderivat mit der Gruppierung —HN—CH(OH)—NH— zu erhalten, also derselben Gruppierung, wie sie in einem Diphenyldihydroglyoxalon der Formel IV vorhanden sein müßte. Dieser Stoff schmilzt nun unter Zersetzung und spaltet dabei 1 Mol. Wasser ab, wobei die Glyoxalingruppierung —HN.CH:N— entsteht. Diphenyldihydro-

[1]) H. Biltz, diese Annalen **368**, 192 (1909).

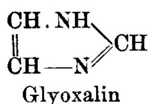
[2]) Vgl. die drittfolgende Arbeit.

glyoxalon schmilzt aber bei 245—246⁰ ohne jede Zersetzung und konnte auf keine Weise zur Wasserabspaltung veranlaßt werden; enthält also jedenfalls nicht die fragliche Atomgruppierung —HN.CH(OH).NH—.

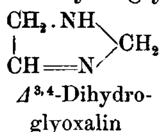
Schließlich ist es recht wenig wahrscheinlich, daß das Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 245—246⁰, eine Doppelbindung an Stelle 4,5 enthält. Eine solche würde, wie die Bildung des bei 292—293⁰ schmelzenden Isomeren zeigt, Wasserstoff verhältnismäßig leicht aufnehmen können. Ein solcher Fortgang der Reduktion ließ sich aber auf keine Weise ermöglichen, auch nicht als Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 245—246⁰, mit siedendem Amylalkohol und Natrium behandelt wurde.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß für das bei 245—246⁰ schmelzende Diphenyldihydroglyoxalon nur die Formel VI in Betracht kommt, Formel IV aber abzulehnen ist; während sein bei 292—293⁰ schmelzendes Isomeres die Formel II besitzt.

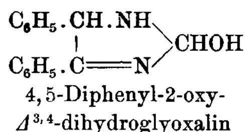
Demnach steht ersteres den vor einiger Zeit[1]) von mir beschriebenen Isoglyoxalonderivaten nahe; es leitet sich von einem $\Delta^{3,4}$-Dihydroglyoxalin ab und ist als



Glyoxalin



$\Delta^{3,4}$-Dihydroglyoxalin



4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin

4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin zu bezeichnen.

4,5-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon. Schmelzp. 292—293⁰.

In ein lebhaft kochendes Gemisch von 5 g *Diphenylglyoxalon* und 170 ccm absolutem Alkohol wurden innerhalb 3 Minuten unter starkem Schütteln 15 g Natrium eingetragen. Das Diphenylglyoxalon löste sich dabei bald. Nachdem alles Natrium in etwa einer Viertelstunde in Reaktion getreten war, wurde die gelbe

---

[1]) H. Biltz, diese Annalen **368**, 169 (1909). Analoge, der Harnsäuregruppe anhörige Stoffe sind beschrieben: Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3553 (1910).

Lösung abgekühlt, mit Wasser gefällt und mit Salzsäure angesäuert. Die Fällungen mehrerer Versuche wurden von nun an gemeinsam weiter verarbeitet. Die Niederschläge wurden mit Wasser gewaschen, trocken gesaugt, einmal bei Zimmertemperatur mit Alkohol verrührt und abgesaugt, dann zweimal mit je 50 ccm Alkohol aufgekocht, wieder abgesaugt und schließlich aus wenig Eisessig krystallisiert; die Krystallabscheidung konnte durch Zugabe von etwas Alkohol befördert werden. Ausbeute je 2,0—2,5 g. In den alkoholischen Auszügen des Rohproduktes fand sich neben geringen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials und Spuren des eben besprochenen Stoffes im wesentlichen das später zu behandelnde isomere Diphenyldihydroglyoxalon.

Zum guten Gelingen der Reduktion ist schnelles Eintragen des Natriums und so hohe Temperatur erforderlich, daß das Natrium schmilzt und beim Schütteln in Kügelchen verteilt in der Flüssigkeit schwimmt. Die Reduktion unterbleibt, wenn die Temperatur durch Kühlung auf etwa 40° erhalten wird oder wenn mit Wasser verdünnter Alkohol verwandt wird. Bei Benutzung von gewöhnlichem, 96 prozentigem Alkohol sinkt die Ausbeute erheblich.[1]) Amylalkohol zu nehmen ist weniger bequem, verbessert die Ausbeute aber etwas.

Diphenyldihydroglyoxalon krystallisiert in Täfelchen von rhombischem Umrisse oder in spröden, flächenreichen Krystallen, die häufig in regelmäßiger Ausbildung kommen, bei sehr langsamer Krystallisation zwar größer werden, aber durch Wachstumsformen verzerrt erscheinen. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 292—293° (K. Th.)[2]) und erstarrt einige Grade tiefer wieder krystallinisch. Es löst sich kaum in Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther, sehr wenig in Alkohol, etwas leichter in Aceton, Xylol und Nitrobenzol, aus welch beiden es in beiderseits zu-

[1]) Dieselbe Beobachtung hat schon E. Bamberger gemacht. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 3069 (1893).

[2]) Am abgekürzten Thermometer.

gespitzten, sehr schmalen Blättchen kam; reichlich löst es sich in Eisessig (Löslichkeit etwa 12,5 bei Siedehitze). Bemerkenswert ist, daß sich minder reine Präparate in siedendem Alkohol recht erheblich lösen. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz; fluoreszieren sie, so ist auf Beimengung von Diphenylglyoxalon zu schließen. In 80—90prozentiger Schwefelsäure löst sich der Stoff ebenso wie in reiner Schwefelsäure auf und fällt auf Wasserzugabe unverändert wieder aus; ebensowenig wird er beim Kochen seiner mit $^1/_5$ Raumteil konz. Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung verändert; auch greift ihn Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung nicht an. Kleine Mengen lassen sich fast ohne Zersetzung destillieren.

In konz. Salzsäure löst er sich kaum. Wurde er in fein gepulvertem Zustande mehrere Stunden mit konz. Salzsäure gekocht, so entstanden Kryställchen; offenbar ist der Stoff in Krystallform schwerer löslich denn als feines Pulver. Chemisch veränderte er sich dabei im wesentlichen nicht; nur spurenweise entstand etwas *1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan.* Beim Isomeren findet diese Spaltung in höherem Maße statt.

0,1421 g gaben 0,3920 CO_2 und 0,0798 H_2O.
0,1387 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 26° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$	Gef.
C	75,6	75,2
H	5,9	6,3
N	11,8	11,8

Mit Brom reagiert das Diphenyldihydroglyoxalon vom Schmelzp. 292—293° nicht. Eine fein gepulverte Probe von 1,6 g veränderte sich bei 24 stündigem Stehen in einer Lösung von 4 g Brom in wenig Chloroform nicht. Bei 10 Minuten langem Kochen trat zwar Lösung ein und blieb beim Abkühlen erhalten; als diese Lösung aber nach 2 Stunden eingedampft, der Rückstand mit Chloroform abgeraucht und aus Alkohol krystallisiert wurde, wurde fast die gesamte Masse des angewandten Diphenyldihydroglyoxalons unverändert zurückerhalten.

Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied gegen das Isomere vom Schmelzp. 245—246° und gegen Diphenylglyoxalon.[1])

Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in ein kochendes Gemisch von Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon und Chloroform trat bald Lösung ein. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator entstand ein halbfester Rückstand, der mehrfach mit etwas wasserfreiem Äther verrieben und von ihm je durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator befreit wurde. So wurde eine blasig aufgetriebene Masse erhalten, die nur noch sehr wenig Brom enthielt, also kein Bromwasserstoffadditionsprodukt war; durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie in reines Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon übergeführt. Krystalle wurden erhalten, als eine frisch dargestellte Lösung von Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon in bromwasserstoffgesättigtem Chloroform mit dem mehrfachen Raumteil Benzol gemischt und durch Durchsaugen von trockner Luft vom Bromwasserstoff befreit wurde. Diese auf vorsichtigste Weise erhaltenen Krystalle enthielten aber nur 17,5 Proz. Brom (0,1328 g gaben 0,0546 AgBr) statt 25,0 Proz. Br, wie sich für $C_{15}H_{15}ON_2Br$ berechnet. Beim Krystallisieren gaben sie das Ausgangsmaterial zurück. Ein reines Bromwasserstoffanlagerungsprodukt war in festem Zustande vom Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon also nicht zu gewinnen.

Als 0,2 g Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon mit 6 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt war, unter Rückfluß gekocht wurden, begann erst nach 4 Stunden Krystallausscheidung. Nach 6 Stunden wurde abgesaugt, und das Filtrat 7 Stunden weiter gekocht. So wurden 0,18 g und bei der zweiten Filtration 0,08 g bromwasserstoffsaures Salz von *meso-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan* erhalten. Über seine Identifizierung ist in der folgenden Arbeit berichtet.

Auch gegen Kaliumpermanganat ist das Hydrierungsprodukt beständig. Eine fein gepulverte Probe blieb

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1755 (1908).

mit wasserhaltigem Aceton und Kaliumpermanganatpulver 3 Tage unter häufigem Schütteln stehen. Beim Aufarbeiten wurde fast das gesamte Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Diphenylglyoxalon wird unter den gleichen Bedingungen leicht und schnell oxydiert.[1])

Bei energischer Oxydation mit Chromsäure entsteht aber *Dibenzoylharnstoff.* Vermutlich werden zunächst die beiden angelagerten Wasserstoffatome abgespalten, und das so gebildete Diphenylglyoxalon in bekannter Weise[2]) in Dibenzoylharnstoff übergeführt. Auch diese Oxydation geht in lauwarmer Lösung nur sehr langsam oder gar nicht vor sich und wird erst durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Abkühlen und Versetzen der Lösung mit wenig Wasser krystallisiert Dibenzoylharnstoff fast quantitativ aus und kann durch mehrfaches Krystallisieren aus viel Alkohol völlig gereinigt werden; dabei steigt der Schmelzpunkt auf etwa 218° (K. Th.), wobei Zersetzung eintritt. Bei der Schmelzpunktsbestimmung wurde, wie üblich, mäßig schnell erhitzt.

Notiz über Dibenzoylharnstoff.

Der Schmelzpunkt von Dibenzoylharnstoff wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgesetzt. So erklären sich die verschiedenen Angaben, die in der Literatur[3]) zu finden sind.

---

[1]) H. Biltz, diese Annalen **368**, 175—176 (1909).

[2]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen **284**, 23 (1895).

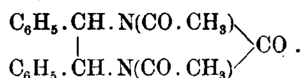
[3]) D. Mc. Creath, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1739 (1874), fand **210°**. W. Buddeus, Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 95 (1890), **197°**; ebenso A. F. Holleman, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3000 (1890). Nach Hollemans Erfahrungen bleibt der Schmelzpunkt auch bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant, ebenda 3743. R. Walther und St. Wlodkowski, Journ. prakt. Chem. [2] **59**, 271 (1899), gaben wieder **210°** an. R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen **284**, 20 (1895), **202—203°**; und schließlich O. C. Billeter, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3220 (1903), **208—209°**.

Ich erhielt die reinsten Präparate bei *energischer* Oxydation von Diphenylglyoxalon. 7 g Diphenylglyoxalon wurden mit 3 g Chromsäureanhydrid und 70 g Eisessig 1—$1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde aufgekocht, wobei, falls die Lösung rein grün geworden war, noch etwas Chromsäureanhydrid zugegeben wurde. Die mit Wasser entstehende Fällung wurde aus Eisessig (Löslichkeit etwa 11) oder aus viel Alkohol krystallisiert; spröde, rechteckige Tafeln, die, wenn größer ausgebildet, am Ende häufig treppenförmige Abstufungen zeigten. Zuweilen dicker zu rechteckigen Prismen mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche ausgebildet; häufig sind auch diese am Ende abgestuft. Manchmal sieht man, daß die Prismen nahe dem Ende gespalten sind, und daß die Hälften sich auseinander krümmen. Bei schnellem Erhitzen wurde der Schmelzp. 221—222^0 (K. Th.) beobachtet, bei langsamerer Temperatursteigerung dagegen niedrigere Schmelzpunkte; so vielfach **218^0** (K. Th.). Beim Schmelzen setzte langsame Zersetzung ein, die bei höherer Temperatur lebhaft wurde. Dabei entsteht, wie R. Anschütz und K. Schwickerath festgestellt haben, Benzonitril. Weniger reine Präparate schmolzen niedriger, erhielten aber ebenfalls durch mehrfaches Umkrystallisieren den angegebenen hohen Schmelzpunkt.

Anhangsweise sei bemerkt, daß die Oxydation von Diphenylglyoxalon zu Dibenzoylharnstoff auch durch Quecksilberoxyd und Jod in alkoholischer oder in Chloroformlösung durchgeführt werden konnte. Aus 1 g Diphenylglyoxalon, 4 g Mercurioxyd, 2 g Jod und 20 g Alkohol wurden durch mehrstündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur und zuletzt Aufkochen auf dem Wasserbade 0,5 g reiner Dibenzoylharnstoff erhalten. In fast 90 Proz. der berechneten Ausbeute entstand Dibenzoylharnstoff, als 4,8 g Diphenylglyoxalon mit 10 g Jod, 12 g Mercurioxyd und 150 g Chloroform 1 Stunde gekocht wurden. Die völlige Entfernung des gebildeten Mercurijodids war nicht bequem. Die Methode hat keine

präparative Bedeutung; sie ist aber interessant durch die in ihr zutage tretende — neuerdings auch anderweitig studierte — Oxydationswirkung von Jod und Mercurioxyd: $HgO + J_2 = HgJ_2 + O$. Mercurioxyd für sich wirkt nicht.

Diacetylverbindung des Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalons,



Kochen mit Essigsäureanhydrid veränderte das Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon nicht. Wurde aber 1 g Diphenyldihydroglyoxalon mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Sieden erhalten, so kam aus der abgekühlten Lösung auf Wasserzusatz ein Öl, das später krystallinisch erstarrte und aus Alkohol krystallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 160° (K. Th.). Der Stoff löste sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Alkohol etwas schwerer.

0,1602 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_3N_2$	Gef.
N	8,7	8,7

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung wurde er leicht zu Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon verseift.

4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin. Schmelzp. 245—246°.

In den alkoholischen Auszügen, die bei der Reinigung des bei 292—293° schmelzenden Diphenyldihydroglyoxalons abfallen, findet sich neben geringen Resten von ihm ein Isomeres; außerdem sind zuweilen kleine Anteile nicht veränderten Diphenylglyoxalons vorhanden. Beim Einengen und Auskrystallisierenlassen, erneutem Einengen des Filtrates usw. entstehen Krystallfraktionen; die oberhalb 260° schmelzenden enthalten wesentlich Diphenylglyoxalon und werden verworfen. Die zwischen 220 und 250° schmelzenden Anteile liefern bei mehr-

maliger fraktionierter Krystallisation aus Alkohol oder aus wenig Eisessig einen in hübsch ausgebildeten, farblosen Krystallen sich ausscheidenden Stoff vom Schmelzpunkt 245—246°. Die Ausbeute wechselt und beträgt für jeden Versuch etwa 1 g. Manchmal machte es Schwierigkeiten, scharf schmelzende Präparate zu erhalten, weil trotz der großen Unterschiede ihrer Löslichkeit in Alkohol regelmäßig Mischungen der beiden Hydrierungsprodukte auskrystallisieren. Folgendes Verfahren hat sich hierbei für die Trennung bewährt und sei ausdrücklich empfohlen. Man stelle durch Fällen einer konz. Eisessiglösung des Rohproduktes mit viel Wasser zunächst ein feines Pulver her, verreibe dies in einer Reibschale bei Zimmertemperatur oftmals mit Alkohol, wobei das bei 292—293° schmelzende Isomere ungelöst bleibt, und destilliere die Hauptmenge des Lösungsmittels aus dem Filtrate ab. Jetzt krystallisiert ein Reinprodukt, das nur in seltenen Ausnahmefällen einer Wiederholung der Reinigung bedarf. Diese Methode verläuft aber nur dann glatt, wenn das Rohprodukt frei von Diphenylglyoxalon ist, das man an der Fluorescenz der Lösungen leicht erkennen würde. Diphenylglyoxalon wurde durch Krystallisation des Rohproduktes aus wenig Eisessig oder bequemer durch erneute Reduktion mit Natrium und Alkohol entfernt. Zur Anreicherung kann auch die Beobachtung benutzt werden, daß heiß bereitete alkoholisch-alkalische Lösungen bei Zugabe der dreifachen Raummenge Wasser vornehmlich das hochschmelzende und nach dessen sofortigem Absaugen langsamer wesentlich das niedrigschmelzende Isomere fallen lassen.

Wegen der geringen Ausbeute und der Unbequemlichkeit der Aufarbeitung wurden zweckmäßig die alkoholischen Auszüge mehrerer Versuche gemeinsam verarbeitet.

Diphenyl-2-oxydihydroglyoxalin krystallisiert am schönsten aus Alkohol; doch ist infolge des geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit — worauf die

eben beschriebene Trennungsmethode gerade beruht — starke Konzentration des Filtrates und mehrfaches Einengen der Mutterlaugen erforderlich, damit alles wiedergewonnen werde. Die alkoholische Lösung fluoresciert nicht. Man erhält spröde, derbe, unregelmäßig ausgebildete Krystalle, oft mit rhombischem oder sechsseitigem Umrisse; häufig große Tafelaggregate. Auch aus viel Benzol konnte der Stoff krystallisiert werden: es kamen schöne, zu Büscheln vereinigte Prismen mit steiler Abschrägung am Ende. Er löste sich kaum in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, sehr wenig in Essigester, Chloroform, Benzol und Xylol, schied sich aus diesen vier Lösungsmitteln aber in Kryställchen ab. Etwas reichlicher löste er sich in Alkohol (Löslichkeit etwa 4,1) und in Nitrobenzol, woraus zugespitzte Blättchen oder spitzwinklige Rhomboeder kamen; und in Aceton, namentlich in wasserhaltigem Aceton. Am reichlichsten löste er sich in Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure gab er eine fast farblose Lösung und schied sich auf Wasserzusatz in schmalen, ausgezackten Blättchen, die zuweilen zu schiefen Kreuzen vereinigt waren, unverändert wieder aus. In kochender konz. Salzsäure löste er sich nur spurenweise. Interessant ist, daß ein feines Pulver bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in hübsch ausgebildete Kryställchen übergeht, woraus auf eine geringere Löslichkeit der Kryställchen dem Pulver gegenüber zu schließen ist.[1]) Nebenher findet in geringem Maße Spaltung zu *1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan* statt; eine kleine Menge davon konnte aus dem Filtrate erhalten werden. Der Stoff schmilzt ohne Zersetzung am abgekürzten Thermometer bei 245—246°.

0,1232 g gaben 0,3403 CO_2 und 0,0687 H_2O.
0,1324 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 16,5° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$	Gef.
C	75,6	75,3
H	5,9	6,2
N	11,8	11,8

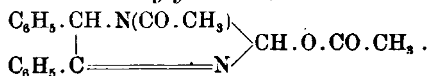
[1]) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. phys. Chem., **34**, 495 (1900).

Einige Versuche, die Ausbeute zu steigern, führten nicht zum Ziele. Wie in der Einleitung ausgeführt ist, bildet sich der Stoff wahrscheinlich aus der Enolform des Diphenylglyoxalons. In der Annahme, daß diese in stark alkalischer Lösung in höherer Konzentration vorhanden sei als in neutraler, wurde Diphenylglyoxalon in einer von vornherein mit Natriumhydroxyd versetzten absolut-alkoholischen Lösung mit Natrium reduziert; die Ausbeute war aber nicht besser als sonst. Fernerhin wurde versucht, 5 g Diphenylglyoxalon durch dreistündiges Kochen mit einer Natriumamylatlösung aus 20 g Natrium und 150 g Amylalkohol zu reduzieren; hierbei fand keine Reduktion statt.

Diphenyl-2-oxy-dihydroglyoxalin wurde durch erneute Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht weiter verändert; ebensowenig durch Kochen mit Natrium und Amylalkohol. Es veränderte sich bei zahlreichen Versuchen, es in das höher schmelzende Isomere überzuführen, nicht: so nicht bei 6 stündigem Erhitzen mit Alkohol auf 290°; oder bei 15 stündigem Kochen von 2 g mit einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g Alkohol oder bei vielstündigem Kochen mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung; oder bei 20 stündigem Stehenlassen einer Lösung von 0,5 g in 10 g konz. Schwefelsäure. Es sei bemerkt, daß auch das Isomere vom Schmelzp. 292—293° bei Parallelversuchen unverändert blieb. Hiernach ist es nicht wahrscheinlich, daß räumliche Isomerie vorliegt.

Das Hydroxyl ließ sich in dem bei 245—246° schmelzenden Isomeren mit Phenylisocyanat nicht nachweisen; es trat keine Reaktion ein, als beide Stoffe in ein Rohr eingeschmolzen und etwa 5 Wochen unter gelegentlichem Erwärmen im Wasserbade aufbewahrt wurden. Ebensowenig veränderte sich bei gleicher Behandlung — wie nach der Formel verständlich ist — die nunmehr zu behandelnde Diacetylverbindung.

Diacetylverbindung des 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalins,



1 g Diphenyl-2-oxy-dihydroglyoxalin wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die auf die Hälfte eingeengte Lösung erstarrte beim Abkühlen fast völlig zu einer Krystallmasse, die mit wasserfreiem Äther aufs Filter gebracht und damit gewaschen wurde: 1,15 g. Das Filtrat gab beim Eindunsten auf dem Wasserbade noch 0,15 g (Ausbeute berechnet 1,35 g). Durch Krystallisation aus Alkohol wurde 1,1 g Reinprodukt gewonnen: dünne, sechsseitige Tafeln, bzw. durch Zusammenlagerung davon große Tafelaggregate; gelegentlich flache Prismen mit dachförmiger Endigung. Schmelzp. 190—191° (K. Th.) ohne Zersetzung.

0,1328 g gaben 0,3455 CO_2 und 0,0685 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_3N_2$	Gef.
C	70,8	71,0
H	5,6	5,8

Ein drittes Acetyl war nicht einzuführen; vielmehr entstand die gleiche Diacetylverbindung, als 0,5 g mit 0,5 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden unter Rückfluß gekocht wurden. Die noch lauwarme Lösung wurde mit dem halben Raumteile Eisessig und dann nach und nach, je bis zur beginnenden Trübung, mit Wasser versetzt; dabei krystallisierte die eben beschriebene Acetylverbindung aus.

Die Diacetylverbindung wurde nicht durch dreistündiges Kochen mit etwa 60prozentigem Alkohol verseift; wohl aber leicht durch alkoholische Kaliumhydroxydlösung, wobei wieder das bei 245—246° schmelzende Diphenyldihydroglyoxalon entstand.

Monoacetylverbindung des 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalins.

Eine Lösung von 0,3 g der Diacetylverbindung in 15 g Alkohol wurde eben noch lauwarm mit 4 ccm konz.

Ammoniaklösung versetzt und im Vakuumexsiccator eingedampft. Der Krystallrückstand wurde nach Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Es kamen 0,26 g schwere, derbe, flache Prismen mit dachförmiger Endigung. Schmelzp. 209—210° (K. Th.) ohne Zersetzung.

0,1305 g gaben 0,3479 CO_2 und 0,0692 H_2O.

0,1471 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	72,8	72,7
H	5,7	5,9
N	10,0	9,7

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung wurde die Acetylverbindung leicht zum Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 245—246°, verseift.

Oxydation des 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalins.

Festes Diphenyl-2-oxy-dihydroglyoxalin wurde durch eine Lösung von Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam angegriffen. Wurde aber eine Lösung von 0,5 g in 25 g Aceton und 2,5 g Wasser bei Zimmertemperatur mit 1 g Kaliumpermanganatpulver unter häufigem Schütteln stehen gelassen, so setzte *sehr langsam* Oxydation ein. Nach 20 Stunden wurde mit Wasser gefällt, das Mangandioxydhydrat durch Zugabe von Schwefeldioxydlösung in Lösung gebracht, und die weiße Fällung (0,5 g) aus Alkohol krystallisiert; es wurden 0,35 g reiner Dibenzoylharnstoff erhalten, der an seiner Löslichkeit, der Krystallform (rechteckige Blättchen), dem Schmelzpunkte und dem Auftreten von Benzonitril beim Erhitzen erkannt wurde; beim Verseifen mit Alkali entstand reichlich Benzoesäure.

4,5-Diphenyl-2-oxy-3,4-dibrom-tetrahydroglyoxalin.

0,5 g feingepulvertes Diphenyldihydroglyoxalon vom Schmelzp. 245—246° wurden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 10 g Chloroform und 2 g Brom übergossen. Zunächst löste sich die Hauptmenge; aber ehe alles in Lösung gegangen war, schied sich das Dibromid in wohlausgebil-

deten Täfelchen von rhombischem Umrisse aus. Nach 12 Stunden war die Umsetzung beendet. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Chloroform wurden 0,6 bis 0,7 g erhalten; der geringe Rest blieb im Filtrate und konnte eventuell durch Eindunsten im Vakuumexsiccator gewonnen werden. Bromwasserstoff bildet sich bei der Darstellung nicht: also fand keine Substitution statt. Die Krystalle sehen zunächst tieforangerot aus: erst bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator hellte sich die Farbe zu orangegelb auf, während ein perbromidartig gebundener Bromüberschuß sich abspaltete. Ein gleiches Verhalten habe ich bei ähnlichen Stoffen schon mehrfach beobachtet. Dementsprechend zeigten Präparate, die etwa nur einen Tag im Vakunm aufbewahrt worden waren, einen zu hohen Bromgehalt; so wurde bei zwei verschiedenen Präparaten gefunden:

0,1799 g gaben 0,2067 AgBr.
0,1899 g „ 0,2174 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2Br_2$	Gef.	
Br	40,2	48,9	48,7

Nach 8 Tagen gab das letztere Präparat folgenden Bromwert:

0,1987 g gaben 0,1925 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2Br_2$	Gef.
Br	40,2	41,2

Der Stoff löste sich in warmem Chloroform ziemlich leicht; dagegen kaum in Ligroin. Wurde er im Dampfschranke vorsichtig erhitzt, so verlor er Brom und sinterte schließlich zusammen. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol konnte aus dem aus 0,5 g Diphenyldihydroglyoxalon (Schmelzp. 245—246°) insgesamt erhaltenen Dibromid etwa 0,4 g Diphenyldihydroglyoxalon vom Schmelzp. 245—246° erhalten werden. Nebenbei hatte sich etwa 0,1 g *Diphenylglyoxalon* gebildet, das an Krystallform, Schmelz- und Mischschmelzpunkt und an der violetten Fluorescenz seiner Lösungen erkannt wurde

Beide Präparate waren durch Spuren bromhaltiger Stoffe in geringem Grade verunreinigt, ließen sich von ihnen durch Krystallisation aber nicht befreien. Genau die gleichen Umsetzungsprodukte wurden in gleicher Ausbeute erhalten, als das Dibromid mit Alkohol bei Zimmertemperatur gemischt wurde. Wasser scheint ebenso zu wirken; wenigstens wurde bei einer in kleinem Maßstabe ausgeführten Probe Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzpunkt 245—246°, zurückerhalten. *Dibrombenzil* konnte bei keinem dieser Versuche auch nur spurenweise erhalten werden. Diese Beobachtung schließt die Annahme aus, daß im Dibromid die Bromatome in Stellung 4,5 ständen: zweifellos würde sonst eine Bromierung der Phenyle stattgefunden haben.

Mit besserer Ausbeute wurde Diphenyldihydroglyoxalon, Schmelzp. 245—246°, in Diphenylglyoxalon zurückverwandelt, als 0,2 g mit 4 g wasserfreiem Alkohol und 1 g Brom bis zum Entstehen einer Lösung aufgekocht wurden. Die auf Wasserzusatz entstehende Fällung wurde nach Wegnahme des freien Broms mit etwas Schwefeldioxyd abgesaugt und aus Alkohol krystallisiert. Es kam 0,1 g Diphenylglyoxalon, das an Schmelz- und Mischschmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften sicher erkannt wurde. Es war durch eine Spur Bisbromphenylglyoxalon verunreinigt, die sich durch Krystallisation nicht entfernen ließ.

4,5-Diphenyl-2-oxy-3-bromtetrahydroglyoxalin.

0,2 g Diphenyl-2-oxy-dihydroglyoxalin lösten sich beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in 20 g wasserfreiem, siedendem Chloroform leicht auf. Nach Wegdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd blieb eine strahlig krystallisierte Masse, die beim Waschen mit wasserfreiem Äther rein weiß wurde. Sie löste sich in Chloroform und konnte durch Zugabe von Benzol in Büscheln feiner Nädelchen erhalten werden.

0,2616 g wurden mit Wasser gelinde erwärmt, und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt: 0,1521 g AgBr. Auf dem Filter blieb 0,19 g Diphenyldihydroglyoxalon. Schmelzp. 245 bis 246° (ber. 0,195 g).

	Ber. für $C_{15}H_{15}ON_2Br$	Gef.
Br	25,1	24,7

Ebenso wie durch Wasser konnte das Bromid auch durch Befeuchten mit absolutem Alkohol quantitativ gespalten werden.

Wurde eine Lösung von 0,2 g Diphenyl-2-oxy-dihydroglyoxalin in 6 ccm bromwasserstoffgesättigtem Eisessig unter Rückfluß gekocht, so begann schon nach 10 Minuten Krystallabscheidung, die sich bei weiterem Kochen vermehrte. Das abgeschiedene Salz wurde aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas starker Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert, wobei vierseitige Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung erhalten wurden. Zersetzungsp. 276—278° (k. Th.).

0,1348 g gaben 0,1349 AgBr.

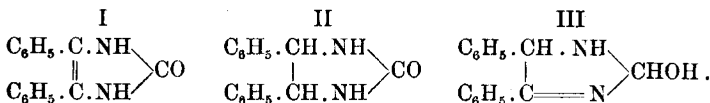
	Ber. für $C_{14}H_{18}N_2Br_2$	Gef.
Br	42,7	42,6

Hiernach und nach dem sonstigen Verhalten des Stoffes liegt das *bromwasserstoffsaure Salz* der *meso*-Form vom *1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan* vor. Das von der Brombestimmung zurückgewonnene salzsaure Salz schmolz bei 256°. Zur weiteren Charakterisierung der Base, worüber in der folgenden Arbeit eingehend gehandelt wird, diente die Dibenzoylverbindung; sie löste sich nicht in Chloroform, ließ sich aber aus Nitrobenzol krystallisieren und schmolz dann ohne Zersetzung unscharf bei etwa 320° (k. Th.).

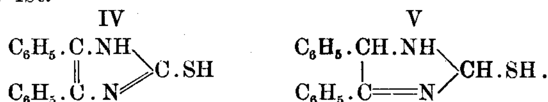
II. Reduktion von Diphenylthioglyoxalon;

von *Heinrich Biltz* und *Paul Krebs*.

In der vorstehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß *4,5-Diphenylglyoxalon* (I) durch Natrium und Alkohol in ein Gemisch zweier isomerer Dihydroprodukte übergeführt werden kann, denen die Formeln II und III zukommen.



Das entsprechende *Diphenylthioglyoxalon* verhält sich insofern anders, als es unter den gleichen Reduktionsbedingungen nur ein einziges Dihydroprodukt liefert. Die Stellung der angelagerten zwei Wasserstoffatome zu erkennen, war schwer und konnte nicht mit voller Sicherheit erreicht werden. Zu beachten ist, daß Diphenylthioglyoxalon dem Diphenylglyoxalon nicht völlig entspricht, sondern, wie seine Entdecker Anschütz, Geldermann und Schwickerath[1]) eingehend nachgewiesen haben, sich der Enolformel IV gemäß verhält. Nach den Erfahrungen der vorhergehenden Arbeit ist es demnach sehr wahrscheinlich, daß die Wasserstoffanlagerung an den Außenstellen der konjugierten Doppelbindungen stattfindet, und das Hydrierungsprodukt als *4,5-Diphenyl-2-mercapto-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin* (V) aufzufassen ist.



Diphenyldihydrothioglyoxalon erwies sich als ein Mercaptan. Es löste sich leicht in wäßriger Natronlauge; auch konnte ein Natriumsalz in festem Zustande hergestellt werden. Mit Jodäthyl gab es das jodwasserstoffsaure

[1]) R. Anschütz und H. Geldermann, diese Annalen **261**, 136 (1891); R. Anschütz und K. Schwickerath, ebenda **284**, 11 (1895).

Salz eines Äthyläthers, aus dessen alkoholischer Lösung der Äther selbst mit Natronlauge gefällt werden konnte.

Bemerkenswert ist, daß sich Diphenyldihydroglyoxalon nicht acetylieren läßt, und ebensowenig Diphenylthioglyoxalon. Der Einfluß der stark negativen SH-Gruppe setzt offenbar die basische Natur des Imid-Stickstoffs soweit herab, daß er zur Aufnahme eines Acetyls nicht mehr befähigt ist. Entsprechend erklärt sich wohl auch, daß 2,4,5-Triphenyl-4,5-dihydroglyoxalin (Amarin) — soweit zurzeit unsere Kenntnis reicht[1]) — kein Acetyl aufnimmt; und Benzoyl nur unter ganz besonderen Bedingungen.[2]) Ein Chloratom in Stellung 2 verhindert dagegen die Acetylierung des Diphenylglyoxalins nicht.[3])

Für den Nachweis der Konstitution des Diphenyldihydrothioglyoxalons wäre seine Entschwefelung und eventuelle Überführung in Diphenyldihydroglyoxalon vom Schmelzp. 245—246° von größter Bedeutung gewesen. Zahlreiche zu diesem Behufe angestellte Versuche führten nicht zum Ziele: das Schwefelatom ist außerordentlich fest gebunden. Nur durch Kochen mit sehr verdünnter Salpetersäure ließ es sich abspalten; gleichzeitig wurden aber auch die zwei, bei der Reduktion angelagerten Wasserstoffatome fortoxydiert, und *Diphenylglyoxalin* entstand. Diphenylthioglyoxalon verhielt sich bei der gleichen Behandlung ebenso. Diese neue Methode zur Diphenylglyoxalingewinnung hat aber trotz ihrer Einfachheit keine präparative Bedeutung, da sie Arbeiten mit großen Flüssigkeitsmassen erfordert. Man erhält Diphenylglyoxalin bequemer aus Diphenylglyoxalon über Diphenylglyoxalin-2-chlorid.[4]) Theoretisch ist sie aber interessant, weil sie zeigt, daß die bei der Bildung von Diphenyldihydrothioglyoxalon angelagerten zwei Wasserstoff-

---

[1]) Vgl. die vergeblichen Versuche von R. Bahrmann, Journ. prakt. Chem. [2] **27**, 297 (1883).

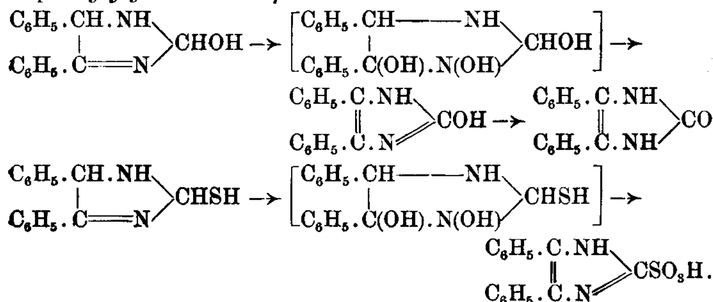
[2]) F. R. Japp und J. Moir, Journ. chem. Soc. **77**, 632 (1900)

[3]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2632 (1907).

[4]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2630 (1907).

atome unter dem Einflusse eines sauren Oxydationsmittels leicht wieder austreten können, was nach den Erfahrungen der vorhergehenden Arbeit für die in Formel V zum Ausdruck kommende Stellung spricht.

Zu dem gleichen Resultate in betreff der Stellung der Wasserstoffatome führte die in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat durchgeführte Oxydation. Ebenso wie bei der entsprechenden Oxydation des 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalins wurden die bei der Bildung des Diphenyldihydrothioglyoxalons angelagerten zwei Wasserstoffatome glatt abgespalten; gleichzeitig wurde die SH-Gruppe zu SO_3H oxydiert, so daß die schon bekannte *Diphenylglyoxalin-2-sulfosäure* entstand. Wir formulieren:



Im Gegensatz hierzu wird *4,5-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalon* (II) durch Kaliumpermanganat nicht verändert.

Eine interessante Spaltung erleidet Diphenyldihydrothioglyoxalon bei energischer Reduktion mit Amylalkohol und Natrium: der in Stellung 2 stehende Kohlenstoff wird entfernt, und es entsteht *1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan.* Eine genaue Untersuchung lehrte, daß die *meso*-Form der Base gebildet wird. Daraus folgt, daß die Öffnung des Glyoxalinringes erst stattfindet, nachdem er vollständig hydriert ist; andernfalls wäre das Racemat zu erwarten. In geringem Umfange findet die gleiche Spaltung schon unter dem Einflusse von Äthylalkohol und Natrium statt; somit ist Diphenyldiaminoäthan ein normales Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenyldihydrothioglyoxalon.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch *racemisches 1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan* hergestellt, und beide Isomere in einer Anzahl von Derivaten miteinander verglichen, worüber im experimentellen Teile nachzusehen ist. Zur Feststellung, welches der beiden Isomeren sich gebildet hat, eignet sich außer der freien Base ganz besonders die Dibenzoylverbindung.

Schließlich befaßte sich eine Reihe von Versuchen mit der Einwirkung von Salpetersäure und Eisessig einerseits, von Alkohol und Brom andererseits auf Diphenylthioglyoxalon. Diphenylglyoxalon gibt, wie in einer früheren Untersuchung[1]) gezeigt wurde, im ersteren Falle Diphenylglyoxalonglykol, im letzteren Diphenylglyoxalonglykoläther. Entsprechende Derivate des Diphenylthioglyoxalons konnten in keinem Falle gefaßt werden. Vielmehr spaltete sich der Glyoxalonring auf, und als wesentliches Produkt der Umsetzung wurde stets Benzil erhalten. Da Benzil bei den oben genannten Umsetzungen des Diphenylglyoxalons — namentlich bei weniger vorsichtigem Arbeiten — ebenfalls in geringer Menge entsteht, liegt wohl kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten des Diphenylglyoxalons und Diphenylthioglyoxalons vor, sondern die Reaktionen gehen in beiden Fällen zunächst in gleicher Weise vor sich; nur sind die Derivate des Diphenylthioglyoxalons sehr wenig beständig und zerfallen, wohl weil sie an der Doppelbindung 2,3 angegriffen werden, gleich weiter.

2-Mercapto-4,5-diphenylglyoxalin; Diphenylthioglyoxalon.

Diphenylthioglyoxalon wurde zuerst von Anschütz, Geldermann und Schwickerath[2]) durch Erhitzen von Benzoin, Thioharnstoff oder Ammoniumrhodanid und Alkohol auf 160—170° dargestellt; wir erhielten nach dieser Vorschrift eine Ausbeute, die der angewandten

---

[1]) H. Biltz, diese Annalen 368, 156 (1909).

[2]) R. Anschütz und H. Geldermann, diese Annalen 261, 136 (1891); R. Anschütz und K. Schwickerath, ebenda 284, 11 (1895).

Masse Benzoin gleich war. Da die Verwendung von Einschmelzröhren nicht bequem ist, stellten wir Versuche an, die Darstellungsbedingungen zu verändern. Beim Kochen einer Eisessiglösung von Benzoin und Thioharnstoff bildete sich kein Diphenylthioglyoxalon, was auffällig ist, da Diphenylglyoxalon in entsprechender Weise aus Benzoin und Harnstoff glatt entsteht. Dagegen konnte Diphenylthioglyoxalon bequem durch Zusammenschmelzen von Benzoin und Thioharnstoff gewonnen werden.

Im weithalsigen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt wurde ein feingepulvertes Gemisch von 21,3 g Benzoin ($^1/_{10}$ Mol) und 8,6 g Thioharnstoff im Ölbade erhitzt. Bei 155° begann der Kolbeninhalt zu sintern, und ein wenig Sublimat setzte sich oben nieder; bei 190° machte sich in der geschmolzenen Masse Wasserabspaltung durch Blasenbildung bemerkbar. Weiterhin wurde die Masse fest; und wenn die Temperatur auf 200° gestiegen war, war die Umsetzung beendet.

Die erkaltete Schmelze lockerte sich beim Übergießen mit Alkohol auf und konnte nach einiger Zeit leicht vom Kolben losgelöst werden. Sie wurde mit Alkohol aufgekocht und abgesogen. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde ein Reinprodukt erhalten: farblose glänzende Prismen. Schmelzp. 321° (K. Th.) unter Zersetzung und Schwarzfärbung; schon von 280° war Sintern und Dunklerfärbung wahrzunehmen. Ausbeute 20—22 g. Weniger befriedigend war die Ausbeute, wenn Benzoin und Ammoniumrhodanid verschmolzen wurden.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigtes Diphenylthioglyoxalon löste sich in konz. Schwefelsäure farblos auf; weniger reine Präparate gaben, wie schon Anschütz und Schwickerath[1]) beobachteten, eine rote Lösung. Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluorescierten stark violett.

---

[1]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen 284, 12 (1895).

0,1375 g gaben 0,3604 CO_2 und 0,0626 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2S$	Gef.
C	71,4	71,5
H	4,8	5,1

Diphenylthioglyoxalon ließ sich nicht acetylieren; weder durch vielstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid, noch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 140°; wurde bis auf 160° erhitzt, so fand weitgehende Zersetzung und Verkohlung unter starker Gasentwicklung statt.

Als Diphenylthioglyoxalon mit Alkohol und Brom versetzt wurde, ging es in Lösung; auf Wasserzusatz fiel nur Benzil in fast quantitativer Ausbeute aus. Ein Glykoläther entstand nicht. Ebenso verhielten sich seine Äther.

Diphenylglyoxalinmercaptanmethyläther. Eine Lösung von 3 g Diphenylthioglyoxalon in 500 ccm 3 prozentiger Natronlauge wurde 10 Minuten mit 4 g Methylsulfat geschüttelt. Die Fällung wurde aus Alkohol krystallisiert. Schmelzp. 233—234°. Ausbeute 3 g. Anschütz und Schwickerath[1]) erhielten denselben Stoff mit Jodmethyl. Ebenso wurde der Äthyläther erhalten. Schmelzpunkt 181—182°.

Als eine Suspension von 1 g Methyläther in 10 g absolutem Alkohol unter Kühlung mit 1 g Brom versetzt wurde, trat Lösung ein. Mit Wasser fiel 0,7 g Benzil. Aus 3 g des Äthyläthers wurden bei gleicher Behandlung 2 g Benzil erhalten.

Mit Eisessig und konz. Salpetersäure konnten weder aus Diphenylthioglyoxalon noch aus seinen Äthern Glyoxalonglykole erhalten werden.

Diphenylthioglyoxalon veränderte sich nicht bei 3 stündigem Kochen seiner mit etwas konz. Salzsäure versetzten Eisessiglösung mit Zinkstaub; ebensowenig beim Kochen einer Lösung in Natronlauge mit Zinkstaub. Dagegen wurde es durch Natrium und Alkohol reduziert.

[1]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen 284, 13 (1895).

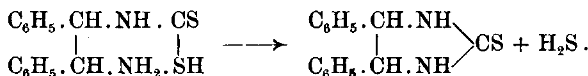
2-Mercapto-4,5-diphenyl-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin.

Ein kochendes Gemisch von 10 g *Diphenylthioglyoxalon* und 300 g wasserfreiem Alkohol wurde durch den Rückflußkühler in schneller Folge und unter lebhaftem Schütteln mit 18 g Natrium in Stücken versetzt. Bald löste sich das Diphenylthioglyoxalon, und etwa 10 Minuten nach Eintragen des Natriums war die Umsetzung beendet. Nun wurde gekühlt, mit etwa 1 Liter Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die gelblichweißen Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert: anscheinend monokline Prismen. Wurde mit Tierkohle gekocht, so war das Präparat rein weiß. Ausbeute 6—8 g. Schmelzp. 315°. Der Stoff löste sich leicht in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol, Äther und Ligroin. In verdünnten wäßrigen Laugen wurde er ebenfalls leicht aufgenommen und durch Ansäuern wieder gefällt. Die Lösungen zeigten blaue Fluorescenz.[1])

0,1457 g gaben 0,3776 CO_2 und 0,0753 H_2O.
0,1120 g „ 11,05 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

---

[1]) In der Literatur findet sich ein *2-Mercapto-4,5-diphenyl-4,5-dihydroglyoxalin* (F. Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., IV, 979; M. M. Richter, Lexikon, 1. Aufl., 1561 unter $C_{15}H_{14}N_2S$, Nr. 1) beschrieben. Diese Angabe geht auf eine Beobachtung von F. Feist, H. Arnstein, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3178 (1895), zurück, derzufolge es beim Erhitzen von Diphenyläthylendiamin-thiocarbaminat entstehen soll:



Der in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol leicht lösliche Stoff schmolz bei 183—184° und wurde nur durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert. Diese Beschreibung würde auf das *2-Amino-4,5-diphenylthiazol* [K. Hubacher, diese Annalen **259**, 243 (1890)] $C_{15}H_{12}N_2S$ passen, dessen Bildung unter den Bedingungen der Reaktion verständlich ist. Aus einem Zitate von Feist geht hervor, daß er in der Tat das Aminodiphenylthiazol im Auge gehabt hat, und daß bei der Benennung seines Stoffes ein Irrtum untergelaufen ist. Danach ist der Feistsche Stoff als Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin zu streichen.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2S$	Gef.
C	70,8	70,7
H	5,6	5,8
N	11,0	11,4

In unseren wäßrigen Mutterlaugen von der Reduktion findet sich keine Spur eines isomeren Mercaptodiphenyldihydroglyoxalins, wohl aber in geringer Menge eine Base, über die im weiteren Verlaufe dieser Arbeit gehandelt ist.

Natriumsalz. 2 g Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin wurden in 50 ccm warmer 10prozentiger Natronlauge gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Natriumsalz in sehr dünnen großen Blättchen aus, die am Rande sägeartig ausgezackt waren. Das Salz wurde scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,2194 g gaben 0,0506 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_2SNa$	Gef.
Na	8,3	7,5

Infolge starker Hydrolysierbarkeit des Salzes trat schon beim Waschen mit Alkohol geringe Spaltung ein, woraus sich der etwas niedrige Natriumgehalt erklärt.

Es gelang nicht, dies Natriumsalz mit Jod zu einem Disulfid umzusetzen, während Diphenylthioglyoxalon diese Reaktion leicht eingeht.

Jodwasserstoffsaures Salz des Äthyläthers. Eine Lösung von 4 g Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin und 2,5 g Äthyljodid in 50 g wasserfreiem Alkohol wurde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten kamen lange Krystallnadeln. Der Stoff löste sich in Chloroform und Benzol leicht, dagegen kaum in Äther und Ligroin. Nach Krystallisation aus Benzol schmolz er bei 245°. Ausbeute 3 g.

Äthyläther. Eine Lösung von 3 g des jodwasserstoffsauren Salzes in 50 ccm Alkohol wurde bei Zimmertemperatur mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Wasser gefällt. Der Mercaptanäther wurde aus Al-

kohol krystallisiert: es kamen schöne farblose Nadeln, die bei 186° schmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1321 g gaben 0,3507 CO_2 und 0,0755 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2S$	Gef.
C	72,3	72,4
H	6,4	6,4

Oxydation des Mercaptodiphenyldihydroglyoxalins.

Eine Lösung von 6 g Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin in 600 ccm zweiprozentiger wäßriger Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur unter stetem Umschütteln nach und nach mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumpermanganat (7,44 g = 3 Atome Sauerstoff) versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde mit Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht, und die verbleibende, weiße, flockige Fällung abgesaugt. Ausbeute 4,2 g. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle wurden farblose Blättchen von rhombischem Umrisse, oder bei langsamer Krystallabscheidung derbere, flächenreiche Kryställchen mit rhombischen Flächen erhalten, deren Schmelzpunkt zunächst etwa bei 260—270° (Zersetzungsp.) lag, durch Krystallisation aus reinem Alkohol aber oder aus viel Wasser auf 304—305° (Zersetzungsp.) gesteigert werden konnte. Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, ferner in wäßrigen Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat und Ammoniak.

Eine nähere Untersuchung zeigte, daß er identisch war mit der von Anschütz und Schwickerath[1]) beschriebenen *4,5-Diphenylglyoxalin-2-sulfosäure.* Zwar haben sie als Zersetzungstemperatur 271—273° angegeben; doch zeigte ein Vergleichspräparat nach Krystallisation aus *reinem* Alkohol oder aus viel Wasser genau die Zersetzungstemperatur 304—305° und war in Krystallform, Löslichkeit usw. mit unserem Präparate identisch.

---

[1]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen **284**, 18 (1895).

Unser Oxydationsprodukt enthielt, ebenso wie die Säure von Anschütz und Schwickerath, ein Mol. Krystallwasser.

0,1284 g verloren bei 100° 0,0073 g.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_2S, H_2O$	Gef.
H_2O	5,7	5,7

0,3020 g entwässerte Säure verbrauchten 10,03 ccm $^n/_{10}$-KOH; Gef. 0,3011.

Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin wird unter den beschriebenen Bedingungen also nicht nur zur entsprechenden Sulfosäure oxydiert, sondern verliert gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff, woraus in der Einleitung ein Rückschluß auf die Stellung dieser Wasserstoffatome gezogen wurde.

Anschütz und Schwickerath haben schon auf die große Beständigkeit der Sulfosäure hingewiesen, die sich z. B. mit konz. Salzsäure selbst bei 200° nicht verändert. Wir konnten die Erfahrung bestätigen und können hinzufügen, daß der Stoff auch gegen geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 300° beständig ist.

Versuche zur Entschwefelung des Mercaptodiphenyldihydroglyoxalins.

Für eine exakte Feststellung des Platzes, an dem sich bei Bildung des Mercaptodiphenyldihydroglyoxalins der Wasserstoff angelagert hat, wäre Überführung in eines der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Diphenyldihydroglyoxalone sehr erwünscht gewesen. Wir haben zahlreiche Versuche zu diesem Zwecke angestellt, aber ohne Erfolg. Die angewandten Mittel versagten entweder völlig, oder es trat gleichzeitig Wasserstoff aus.

Eine Lösung von 0,5 g Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin in 20 g Eisessig wurde mit 1 g Mercurioxyd gekocht. Nach 15 stündigem Kochen war die Lösung dunkel geworden; es hatte sich aber keine Spur Mercurisulfid ausgeschieden. Nur einige Tröpfchen Quecksilber waren zu erkennen.

Auch bei vielstündigem Kochen einer Lösung in verdünnter Natronlauge mit Bleioxyd schied sich kein Bleisulfid ab. Ebensowenig als 0,5 g mit 25 ccm 5 prozentiger Salzsäure und 1 g Bleioxyd 6 Stunden auf 180° erhitzt wurden.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade trat Lösung ein; auch entwich Schwefeldioxyd. Mit Wasser fiel ein in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslicher Stoff aus, der nur von Natronlauge aufgenommen wurde. Jedenfalls war Sulfurierung eingetreten.

Als eine Lösung von 1 g in 100 ccm Alkohol unter Kühlung mit Bromwasser[1]) versetzt wurde, bis sie sich trübte, schieden sich einige Zentigramm feiner Nädelchen ab, die bei etwa 246° schmolzen, sich vorher aber schon dunkler färbten und von dem bei derselben Temperatur schmelzenden Diphenyldihydroglyoxalon verschieden waren. Aus dem Filtrate wurden durch reichlichen Wasserzusatz etwa 0,6 g Benzil gefällt.

Durch Kaliumpermanganat in Eisessiglösung wurde der Stoff nur zum geringen Teil verändert; jedenfalls entstand kein Diphenyldihydroglyoxalon.

Von besonderem Interesse war die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure. 1 g fein gepulvertes Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin wurde mit 200 ccm 3 prozentiger Salpetersäure 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wurde von dem ebenfalls gelben Rückstande abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser wurden 0,3 g *4,5-Diphenylglyoxalin*, Schmelzp. 227°, erhalten. Durch weiteres Kochen des gelben Rückstandes mit 200 ccm 3 prozentiger Salpetersäure wurden weitere 0,3 g Diphenylglyoxalin gebildet.

Wie die im folgenden Abschnitte beschriebenen Versuche lehren, hat die Salpetersäure zu Diphenylthio-

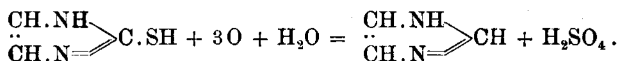
---

[1]) J. R. Bailey und C. P. Randolph, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2501 (1908).

glyoxalon oxydiert, dieses dann weiter in das Disulfid übergeführt und daraus schließlich 4.5-Diphenylglyoxalin gebildet.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylthioglyoxalon.

Anschütz und Schwickerath[1]) haben bereits versucht, Diphenylthioglyoxalon zu entschwefeln. Zu diesem Zwecke wandten sie die interessante Methode von Wohl und Marckwald[2]) an, nach der Glyoxalin-2-mercaptan durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Glyoxalin überzuführen ist:



Im vorliegenden Falle war auch ein andersartiger Verlauf der Reaktion in Betracht zu ziehen: es hätte Diphenylglyoxalon entstehen können; ebenso wie *Diphenylthiohydantoin* bei gleicher Behandlung in *Diphenylhydantoin* übergeht.[3])

Da Anschütz und Schwickerath bei ihren Versuchen *konz.* Salpetersäure der Dichte 1,4 anwandten, reagierte Diphenylthioglyoxalon nach keiner dieser beiden Weisen; vielmehr fand Aufspaltung statt, und als Hauptprodukt der Umsetzung wurde von ihnen Benzil erhalten.

Im Gegensatze dazu konnten wir feststellen, daß die Wohl-Marckwaldsche Methode mit dem von ihren Urhebern angegebenen Erfolge auf Diphenylthioglyoxalon übertragen werden kann, wenn ihrer Vorschrift entsprechend *verdünnte* Salpetersäure benutzt wird.

---

[1]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen **284**, 19 (1895).

[2]) A. Wohl und W. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 575, 1353 (1889).

[3]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1795 (1909). Es sei an dieser Stelle noch einmal auf den unangenehmen Fehler in Zeile 2 v. o. hingewiesen, wo es heißen muß: „mit verdünnter *Salpetersäure*" statt „mit verdünnter *Schwefelsäure*".

In einem $1^1/_2$ Liter-Kolben wurden 5 g fein gepulvertes Diphenylthioglyoxalon mit 1 Liter 3 prozentiger Salpetersäure unter Rückfluß gekocht. Dabei färbte sich die am Boden liegende Masse bald gelb. Nach 4 Stunden wurde heiß filtriert, und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde aus wenig Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser krystallisiert: farblose Nadeln, Schmelzp. 227°. Ausbeute 1,6 g. Durch den Mischschmelzpunkt wurde die Identität mit Diphenylglyoxalin festgestellt. Als zehnprozentige Salpetersäure verwandt wurde, sank die Ausbeute wesentlich.

Der gelbe Rückstand wurde aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle krystallisiert; es kamen seideglänzende, verfilzte, gelbe Nadeln, die bei 262° schmolzen und sich als *Diphenylglyoxalindisulfid*[1]) erwiesen.

Diphenylglyoxalindisulfid ließ sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in gleicher Weise in Diphenylglyoxalin überführen. Aus 0,5 g wurden so 0,2 g erhalten. Einleiten von Salpetrigsäuregas in die kochende Mischung verbesserte die Ausbeute nicht.

Man kann demnach Diphenylthioglyoxalon durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure völlig in Diphenylglyoxalin überführen, wenn man die Rückstände je der gleichen Behandlung unterwirft.

Diese Versuche führen nun zu einer neuen Erklärung der Reaktion von Wohl und Marckwald. Bisher nahm man wohl meist an, daß das Mercaptan zunächst zur Sulfosäure oxydiert und daß diese des weiteren unter den Bedingungen der Reaktion in Schwefelsäure und Glyoxalin gespalten werde. Im vorliegenden Falle versagt diese Erklärung. Die Diphenylglyoxalin-2-sulfosäure ist bekannt; sie ist äußerst beständig und kann, wie besondere Versuche zeigten, weder durch Kochen mit verdünnter Salzsäure noch mit verdünnter Salpetersäure

---

[1]) R. Anschütz und K. Schwickerath, diese Annalen **284**, 16 (1895).

irgendwie verändert werden. Ebensowenig läßt sich die Bildung von Diphenylglyoxalin durch einfache hydrolytische Spaltung des Mercaptans erklären. Dagegen zeigen unsere Versuche, daß sie über das Disulfid verläuft.

Bemerkenswert ist es, daß die Operation sich nicht auf einmal quantitativ durchführen läßt; stets blieb reichlich Disulfid ungelöst, das auch durch andauerndes Kochen sich dann nicht mehr umsetzen ließ; erst durch Kochen mit neuer Salpetersäure wird es in Reaktion gezogen. Wir vermuten, daß das sehr schwer lösliche Diphenylglyoxalinnitrat nach Erreichung einer gewissen Konzentration das Disulfid umkleidet und dadurch vor weiterer Umsetzung schützt.

Es sei bemerkt, daß *Diphenylacetylendithiodiurein* bei gleicher Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nicht entschwefelt, sondern weitgehend gespalten wird; es wurde nur Benzil isoliert.

1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan.

Bei der Reduktion von Diphenylthioglyoxalon mit Alkohol und Natrium entsteht neben Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin in geringer Menge eine Base, die als salzsaures Salz in dem wäßrigen Rohfiltrate bleibt. Dies Salz kann durch mehrfaches Kochen des Abdampfungsrückstandes mit Alkohol von Natriumchlorid getrennt werden. Die alkoholischen Auszüge wurden mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft; der Rückstand wurde mit Chloroform ausgekocht und dann aus Alkohol oder besser aus wenig Wasser unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure krystallisiert. So wurde kaum $^1/_2$ g gewonnen.

Später erwies es sich bequemer, den Abdampfungsrückstand des Rohfiltrates mit wenig Wasser in einen Scheidetrichter zu spülen, die Masse mit festem Kaliumhydroxyd stark alkalisch zu machen und sofort mehrfach auszuäthern. Der ätherische Auszug wurde mit

festem Kaliumhydroxyd getrocknet und dann mit trocknem Kohlendioxyd ausgefällt. So wurden aus 30 g Diphenylthioglyoxalon 6,5 g Carbaminat erhalten.

Derselbe Stoff entstand bei Reduktion von Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin mit Amylalkohol und Natrium in reichlicher Ausbeute. Zweifellos bildet er sich bei der zuerst beschriebenen Reduktion von Diphenylthioglyoxalon ebenfalls über diesen Stoff. In zwei Portionen wurden je 3 g Mercaptodiphenyldihydroglyoxalin in 100 g trocknem Amylalkohol bei Siedehitze und lebhaftem Schütteln mit je 6 g Natrium reduziert. Beide Lösungen wurden durch Abblasen mit Wasserdampf von Amylalkohol befreit; nach Ansäuern wurde 1 g Mercaptodihydrodiphenylglyoxalin abfiltriert und aus dem Filtrate in der eben beschriebenen Weise 3,8 g Carbaminat erhalten.

Die nähere Untersuchung zeigte, daß unsere Base *1,2-Diphenyl-1,2-diaminoäthan* war. Die *meso*-Form dieses Stoffes ist von Großmann[1]) durch Reduktion von 2,4,5-Triphenyl-4,5-dihydroglyoxalin (Amarin) erhalten worden; das Racemat fand Feist[2]) bei der Reduktion von Benzildioxim und spaltete es in die beiden stereoisomeren Formen. Eine weitere Untersuchung liegt von Japp und Moir[3]) vor.

Zur Feststellung, ob bei uns die *meso*-Form oder das Racemat entstanden sei, stellten wir die freie Base her. 2 g des salzsauren Salzes wurden in konz. wäßriger Lösung mit Kaliumhydroxyd versetzt, und die als Öltröpfchen abgeschiedene Base sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Kaliumhydroxyd und Abdunsten des Äthers blieb eine farblose, krystallinische Masse, die sofort aus wasserfreiem Äther krystallisiert wurde: beim Abkühlen des Filtrates mit Eis und Kochsalz kamen schöne, glänzende Blättchen, die nach noch-

---

1) G. Grossmann, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2298 (1889).

2) F. Feist, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 213 (1894). F. Feist und H. Arnstein, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3167 (1895).

3) F. R. Japp und J. Moir, Journ. chem. Soc. 77, 608 (1900).

maliger Krystallisation scharf bei 120—121° schmolzen. Dies ist der Schmelzpunkt der *meso*-Verbindung, während das Racemat bei 90–92° schmilzt. Ausbeute 1 g.

Zur weiteren Charakterisierung wurden einige Derivate hergestellt. Dabei war zugleich der Gesichtspunkt maßgebend, eine bequemere Methode zur Unterscheidung beider Basen zu gewinnen, als es der Vergleich der freien Basen selbst zuläßt; ihre Herstellung erfordert das Vorhandensein einer nicht zu kleinen Substanzprobe und sorgfältiges Arbeiten, da die Base äußerst leicht Kohlendioxyd anzieht und durch Carbaminat verunreinigt wird. Es zeigte sich, daß in der Literatur über Zusammensetzung und Eigenschaften einiger Derivate der Basen Irrtümer enthalten sind, die erst erkannt werden mußten, ehe klar zu sehen war.

Derivate des meso-Diphenyldiaminoäthans.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Salz entstand aus dem Carbaminate mit Salzsäure und wurde aus wenig Wasser unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure umkrystallisiert: kurze, rechteckig endigende Prismen. Schmelzp. scharf 256° (Zersetzungspunkt) (K. Th.). Es enthielt kein Krystallwasser.

0,1095 g gaben 0,1086 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$, 2HCl	Gef.
Cl	24,9	24,5

Es löste sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und kaum in den übrigen, üblichen organischen Lösungsmitteln. Unreine Präparate wurden von Alkohol leichter aufgenommen.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz. Es krystallisierte aus konz. wäßriger Lösung des salzsauren Salzes nach Zugabe von Platinchlorwasserstoff beim Erkalten in dunkelgelben derben Prismen aus. Schmelzp. 265° (Zersetzungspunkt) (K. Th.). Es enthielt kein Krystallwasser.

0,1769 g gaben 0,0551 Pt.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$, H_2PtCl_6	Gef.
Pt	31,3	31,1

Dibenzalverbindung. Sie entstand bei schwachem Anwärmen eines Gemisches von Carbaminat oder Base mit einem kleinen Überschuß frisch destillierten Benzaldehyds und wurde durch Krystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt. Nädelchen, Schmelzp. 164° (K. Th.).

Bis-o-oxybenzalverbindung. Sie entstand in gleicher Weise mit Salicylaldehyd. Gelbe flache Nadeln oder Blättchen, Schmelzp. 205° (K. Th.). Grossmanns Angaben bestätigten sich bei dieser wie den vorhergehenden Verbindungen vollkommen.

Dibenzoylverbindung. Sie wurde durch Schütteln des Carbaminats mit Natronlauge und Benzoylchlorid gewonnen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löste sie sich, wie schon Grossmann feststellte, kaum; wohl aber in Nitrobenzol. Aus solchen Lösungen kamen beim Abkühlen feine Nadeln oder flache Prismen, manchmal auch Büschel haarförmiger, gekrümmter Fasern. Nach Absaugen, sorgfältigem Waschen mit Äther und Trocknen bei 100° schmolz der Stoff bei etwa 320°. Er hielt aber noch etwas Nitrobenzol fest, das sich nur sehr schwer — vollständig vielleicht überhaupt nicht — entfernen ließ. So genügte es nicht, das Präparat im Vakuum auf 160° zu erhitzen. Wurde ein aus Nitrobenzol krystallisiertes Produkt mit Xylol ausgekocht und bei 200° getrocknet, so wurde als Schmelztemperatur etwa 340° beobachtet. Durch mehrfaches Sublimieren im Vakuum stieg der Schmelzpunkt bis gegen 350° (K. Th.). Ganz reine Präparate werden vielleicht noch etwas höher schmelzen. Der Stoff ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet und ließ sich auch bei Atmosphärendruck ohne jede Zersetzung destillieren; sein Siedepunkt liegt wenig oberhalb des Schmelzpunktes.

Derivate des racemischen Diphenyldiaminoäthans.

α-Benzildioxim wurde nach der Vorschrift von Feist[1]) mit Natrium und Alkohol reduziert. Wir erhielten ebenso

[1]) F. Feist, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 214 (1894).

wie er[1]) aus 25 g je etwa 8 g Carbaminat. Die daraus gewonnene Base schmolz seinen Angaben entsprechend bei 90—92°. Ihr salzsaures und platinchlorwasserstoffsaures Salz krystallisierte dagegen *ohne* Krystallwasser, — also ebenso wie bei der *meso*-Form.

Salzsaures Salz. Es entstand aus dem Carbaminate mit Salzsäure und krystallisierte aus Wasser, am besten unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure. Es schmolz unter Zersetzung bei 251° (K. Th.).

0,1369 g, lufttrocken, verloren bei 130° nur 0,0016 g, das würde 1,2 Proz. Wasser entsprechen.

Diese geringe Menge ist offenbar mechanisch festgehalten; ein Dihydrat $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl, 2H_2O$ würde 11,2 Proz. Wasser enthalten. Auch ein nur aus Wasser bei niederer Temperatur auskrystallisiertes Salz war frei von Krystallwasser. Chlorbestimmungen ergaben:

0,2104 g, lufttrocken, gaben 0,2084 AgCl.
0,1353 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1351 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl$	Gef.	
Cl	24,9	24,5	24,7
	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl, 2H_2O$		
Cl	22,1		

Platinchlorwasserstoffsaures Salz. Es krystallisierte aus der Lösung des salzsauren Salzes beim Versetzen mit Platinchlorwasserstoff in Büscheln feiner, flacher Nädelchen, die zunächst eine Spur Wasser mechanisch festhielten, es im Vakuumexsiccator aber langsam abgaben.

I. 0,1823 g, lufttrocken, verloren in vier Tagen im Vakuum über Schwefelsäure 0,0012 g, d. h. 0,7 Proz. Wasser und dann bei 100° nichts mehr und gaben 0,0566 g Pt.

II. 0,1700 g gaben 0,0532 Pt.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{16}N_2,H_2PtCl_6$	I	II
Pt	31,3	31,2	31,3

---

[1]) F. Feist und H. Arnstein, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3174 Anmerk. (1895).

Bis-o-oxybenzalverbindung. Sie entstand bei schwachem Anwärmen von 0,2 g Carbaminat mit 0,2 g Salicylaldehyd unter Kohlendioxydentwicklung. Nach Verreiben mit wenig Alkohol und Absaugen wurde aus viel Alkohol krystallisiert. Intensiv gelbe Blättchen. Schmelzp. 200 bis 201° (K. Th.).

0,2117 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_2N_2$	Gef.
N	6,7	6,6

Dibenzoylverbindung. Sie wurde aus dem Carbaminate und Benzoylchlorid durch Schütteln mit wäßriger Natronlauge erhalten, ließ sich bequem aus Chloroform krystallisieren und schmolz den Angaben von Feist und Arnstein entsprechend bei 287° (K. Th.).

Zur Entscheidung der Frage, ob bei einer Umsetzung die Mesoform oder das Racemat des *Diphenyldiaminoäthans* entsteht, empfiehlt sich nach unseren Erfahrungen in erster Linie die Darstellung und Prüfung der Dibenzoylverbindung, die aus $^1/_{10}$ g in ausreichender Menge leicht zu erhalten und, wie im vorstehenden gezeigt wurde, an ihrem charakteristischen Verhalten beim Lösen und am Schmelzpunkte sicher zu erkennen ist.

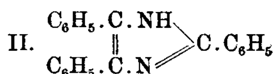
In bezug auf die Schmelzpunkte sei noch erwähnt, daß Gemische der entsprechenden Verbindungen von *meso*-Form und Racemat keine Schmelzpunktsdepression aufweisen: die Schmelzpunkte liegen zwischen denen der beiden Stoffe. Ersichtlich sind die Komponenten isomorph.

III. Über die Reduktion von Diphenylglyoxalin und Triphenylglyoxalin;

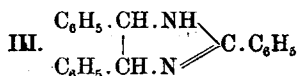
von *Heinrich Biltz* und *Paul Krebs*.

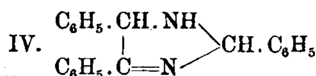
Nachdem — in der vorhergehenden Arbeit — beim *2-Mercapto-4,5-diphenylglyoxalin* die Reduktion eines Diphenylglyoxalinderivates studiert war, hatte die Reduktion des *Diphenylglyoxalins* (I) selbst ein besonderes Interesse. Zum Vergleich wurde *2,4,5-Triphenylglyoxalin* (Lophin) (II) herangezogen.





L. Kohler[1]) hat aus Lophin durch Reduktion mit Alkohol und Natrium ein Dihydroprodukt erhalten, das bei 257° schmolz und von 2,4,5-Triphenyl-4,5-dihydroglyoxalin (Amarin) (III) vom Schmelzp. 100° verschieden war. Es lag der Gedanke nahe, daß der Wasserstoff sich an die Außenstellen der konjugierten Doppelbinbindungen, nämlich an die Kohlenstoffatome 2 und 5, angelagert habe; dem Kohlerschen Dihydrolophin würde also die Formel IV zukommen.





Eine Nachprüfung ergab aber, daß Lophin durch Äthylalkohol und Natrium überhaupt nicht verändert wird. Kohlers Stoff vom Schmelzp. 257° ist weiter nichts als Lophin, das geringe, aber sehr fest haftende Verunreinigungen enthält und deshalb um annähernd 28° niedriger schmilzt. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt, so daß Kohlers Irrtum sehr verständlich ist. Wurde das Reduktionsprodukt aber aus *wasserfreiem* Alkohol

1) Lorenz Kohler, Dissertation Erlangen 1887, S. 27.

oder aus Pyridin oder aus viel Äther umkrystallisiert, so stieg der Schmelzpunkt und erreichte, eventuell nach wiederholter Krystallisation, den des Lophins 275°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit reinem Lophin.

4,5-Diphenylglyoxalin (Schmelzp. 227°) verhielt sich völlig gleich. Bei seiner Reduktion mit Amylalkohol und Natrium wurde ein Präparat erhalten, das nach oftmaliger Krystallisation aus reinem Alkohol konstant bei etwa 216° schmolz; auch Krystallisation aus Pyridin veränderte diesen Schmelzpunkt nicht. Es wurde deshalb von uns längere Zeit für ein Dihydroprodukt gehalten; zumal sein Pikrat bei 233° (K. Th.) schmolz, während das Pikrat des Diphenylglyoxalins bei 135° schmelzen soll. Schließlich wurde erkannt, daß die Angabe[1]) vom Schmelzpunkt des Diphenylglyoxalinpikrats durch einen Druckfehler entstellt ist, demzufolge ein um 100° zu niedriger Wert angegeben ist. *Diphenylglyoxalinpikrat* schmilzt in der Tat bei **233°**; es war mit dem Pikrate unseres Reduktionsproduktes völlig identisch. Erst nach längeren Bemühungen gelang es uns, unser Reduktionsprodukt selbst völlig von seiner Beimengung zu befreien, und zwar durch Überführen in das salzsaure Salz, Umkrystallisieren dieses Salzes aus Wasser, Ausfällen der Base und Umkrystallisieren aus Alkohol. Erst jetzt zeigte das Präparat den richtigen Schmelzpunkt des Diphenylglyoxalins. Auch durch Oxydation konnte die Verunreinigung entfernt werden.

Inzwischen wurde noch in einem weiteren Falle[2]) die Beobachtung gemacht, daß Präparate, die durch Reduktion mit Natrium und Alkoholen gewonnen sind, Spuren Amylalkohol, Valeriansäure oder sonstige Verunreinigungen äußerst fest halten. Dies Verhalten ist

---

[1]) H. Edlefsen, Dissertation Kiel 1907, S. 37. H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2635 (1907).

[2]) Vgl. die folgende Arbeit.

sehr zu beachten; es ist recht störend und kann, wie in den beschriebenen Fällen, leicht zu Irrtümern führen.

Glyoxalin selbst ist früher von Rung[1]) mit Amylalkohol und Natrium behandelt worden. Es verändert sich dabei nicht. Somit ist zusammenfassend festzustellen, daß Glyoxaline, die in Stellung 2 gar nicht oder durch Phenyl substituiert sind, der Reduktion mit Natrium und Alkoholen nicht zugänglich sind. Andere Substituenten in dieser Stelle, wie SH und OH, verhindern die Wasserstoffaufnahme aber nicht.

Reduktion von 4,5-Diphenylglyoxalin.

Zwei Portionen zu je 3 g *4,5-Diphenylglyoxalin* wurden in je 120 g entwässertem kochendem Amylalkohol unter andauerndem heftigem Schütteln und bei stetem Kochen mit je 10 g Natrium reduziert. Die Auflösung der letzten Reste Natrium konnte durch Zugabe von etwas Äthylalkohol beschleunigt werden. Beim Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf schied sich das Reaktionsprodukt fest aus; es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Der nunmehr farblose Stoff wurde aus 200 g Benzol krystallisiert, wobei unter Aufarbeitung der Mutterlauge 5 g Nadeln erhalten wurden, die bei 216° schmolzen. Der Schmelzpunkt stieg nur unwesentlich, als das Präparat fünfmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde, war aber nicht ganz scharf. Auch veränderte ihn Krystallisation aus Pyridin nicht. Erst über das salzsaure Salz konnte das Präparat völlig gereinigt werden.

Salzsaures Salz. Es wurde durch Abdampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Krystallisation des Rückstandes aus Wasser unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure erhalten; durch Kühlung mit Eis konnte die Krystallabscheidung etwas vermehrt werden.

---

[1]) **F. Rung**, Dissertation Göttingen 1891, S. 28.

0,1860 g gaben 0,1018 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$, HCl	Gef.
Cl	13,9	13,5

Aus einer wäßrigen Lösung dieses Salzes wurde die Base mit Ammoniak gefällt und dann aus Alkohol krystallisiert. Sie schmolz nunmehr scharf bei 227° (K. Th.); ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches von ihr mit reinem Diphenylglyoxalin.

Pikrat. Das pikrinsaure Salz wurde in dichten Büscheln gelber Nadeln erhalten, als Lösungen von 0,3 g Base in 10 ccm Alkohol und von 0,3 g Pikrinsäure in 6 ccm Alkohol gemischt wurden. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei 233° (K. Th.).

0,1848 g gaben 25,7 ccm Stickgas bei 26,5° u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_7N_5$	Gef.
N	15,6	15,6

Ein von der Edlefsenschen Untersuchung aufbewahrtes Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Reinigung des Rohproduktes durch Oxydation. Eine Lösung von 0,4 g des bei etwa 216° schmelzenden Rohreduktionsproduktes in 30 ccm Aceton wurde bei Zimmertemperatur mit 0,4 g fein zerriebenem Kaliumpermanganat und 3 ccm Wasser versetzt. Nach 6 Stunden war das Kaliumpermanganat verbraucht. Aus dem Filtrate schied sich auf vorsichtigen Wasserzusatz 0,3 g reines Diphenylglyoxalin in farblosen Nädelchen ab. Schmelzp. 227°; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit Diphenylglyoxalin.

Reduktion von 2,4,5-Triphenylglyoxalin (Lophin).

Lophin wurde nach einer Vorschrift von Pinner[1]) hergestellt und aus Pyridin umkrystallisiert. So wurde bequem ein reines Produkt vom Schmelzp. 275° erhalten.

Genau nach den Angaben von Kohler[2]) wurden 10 g Lophin in 200 g kochendem absolutem Alkohol gelöst

---

[1]) A. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4140 (1902).

[2]) L. Kohler, Dissertation Erlangen 1887, S. 27.

und ohne weiteres Erhitzen durch Zugabe von 5 g Natrium reduziert. Das mit Wasser gefällte Produkt wurde getrocknet und noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Aus verdünntem Alkohol kamen, der Kohlerschen Angabe entsprechend, in der Tat kleine Prismen, die bei etwa 260° schmolzen, durch wiederholtes Krystallisieren aus *wasserfreiem* Alkohol aber in 4—5 g Ausbeute ein Präparat vom Schmelzp. 275° gaben, das in jeder Beziehung, auch im Mischschmelzpunkte mit Lophin identisch war. Der Schmelzpunkt des Lophins wird bekanntlich durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt, die sich, wie wir bestätigen konnten, durch Umkrystallisieren aus *verdünntem* Alkohol nicht entfernen lassen. Ein solches Präparat hat Kohler offenbar in Händen gehabt. Die Rohprodukte konnten auch durch Krystallisieren aus viel Äther oder aus wenig Pyridin leicht gereinigt werden.

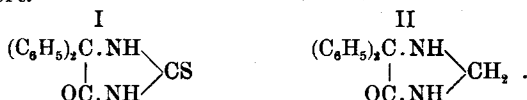
Ebensowenig fand Reduktion statt, als 10 g Lophin in 150 g absolutem Alkohol bei dauerndem Kochen mit 18 g Natrium reduziert wurden. Das mit Wasser gefällte Produkt wurde zum zweiten Male in gleicher Weise behandelt. Es wurden 2—3 g Lophin zurückerhalten. Nebenher tritt Spaltung ein, die bei diesem Versuche reichlicher erfolgte als bei der milderen Kohlerschen Arbeitsweise, und so das Herabgehen der Ausbeute an Lophin erklärt.

IV. Reduktion von Diphenylthiohydantoin;

von *Heinrich Biltz* und *Karl Seydel.*

5,5-Diphenylhydantoin ist gegen Reduktionsmittel außerordentlich widerstandsfähig; selbst in siedender alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung wird es weder durch Natrium noch durch Kalium verändert Nur durch Jodwasserstoff und Phosphor bei hoher Temperatur oder durch Zinkstaubdestillation wird es angegriffen; über den dabei beobachteten interessanten Reaktionsverlauf soll in anderem Zusammenhange berichtet werden. Hier genügt es mitzuteilen, daß es nicht gelang, Sauerstoff durch Wasserstoff zu ersetzen.

5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin (I) besitzt eine annähernd ähnliche Festigkeit Reduktionsmitteln gegenüber wie Diphenylhydantoin. Durch Kochen mit Zink in chlorwasserstoffhaltiger Eisessiglösung wird es nicht verändert, und kaum durch Natrium und Äthylalkohol. Dagegen wird es durch Natrium in siedender, amylalkoholischer Lösung zu *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* (II) reduziert.

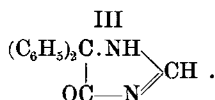


Durch diese recht glatt verlaufende Reaktion ist ein neuer Weg zu höher hydrierten Glyoxalinen geschaffen, dem nachzugehen sich lohnt, da über diese Klasse von Stoffen nur sehr wenig bekannt ist.

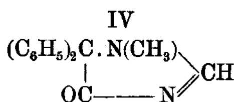
5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin ist den in der drittvorhergehenden Arbeit beschriebenen zwei 4,5-Diphenyldihydroglyoxalonen isomer, unterscheidet sich von diesen indifferenten Stoffen aber ganz wesentlich dadurch, daß es eine ausgesprochene Base ist, von der mit starken Mineralsäuren beständige Salze hergestellt werden konnten. Dagegen fehlt ihm jeder sauere Charakter. Daß bei seiner Bildung die Phenyle am Platze

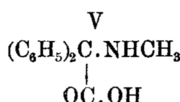
geblieben sind, zeigte seine energische Oxydation, die reichlich Benzophenon ergab.

Bei milderer Oxydation mit Kaliumpermanganat dagegen können zwei Wasserstoffatome aboxydiert werden: es entsteht *5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalin* (III).

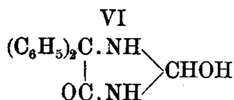


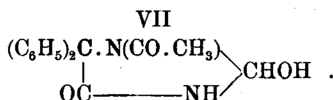
Dieser Stoff hat amphotere Natur. Er löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt; andererseits gibt er mit den starken Mineralsäuren beständige Salze. Das einzige in ihm vorhandene Iminowasserstoffatom kann durch Methyl oder durch Acetyl ersetzt werden. Bei andauerndem Kochen mit starker Natronlauge wird er aufgespalten: Ammoniak entweicht und Diphenyl-aminoessigsäure entsteht. Daraus folgt, daß die Phenyle auch in diesem Stoffe am selben Kohlenstoffatome stehen, wie im Diphenylthiohydantoin. Die entsprechende Spaltung des *1-Methyl-5,5-diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins* (IV) ergab ganz entsprechend *Diphenyl-methylaminoessigsäure* (V). Daraus ergibt sich die Konstitution der Stoffe: Die Doppelbindung steht zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom in Stellung 2,3.





Beim Kochen mit Wasser nahm sowohl Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin wie sein Acetylderivat 1 Mol. Wasser auf; es entstand *5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* (VI) und sein Acetylderivat (VII).





Beim Erhitzen auf 100° blieb Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin unverändert; bei 170° verlor es

1 Mol. Wasser und ging in Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin über.

Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin läßt sich leicht acetylieren; dabei treten der Bruttozusammensetzung des neuen Stoffes nach zwei Acetyle in die Verbindung ein, die die beiden am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome ersetzt haben könnten. Tatsächlich ist die Umsetzung aber viel komplizierter verlaufen; darüber soll nach Abschluß der Untersuchung berichtet werden

Experimenteller Teil.

5,5-Diphenylthiohydantoin.

5,5-Diphenylthiohydantoin, das Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchung, wurde zuerst von H. Biltz[1]) durch Kondensation von Benzil und Thioharnstoff gewonnen. Bei den wiederholten Darstellungen in größerem Maßstabe konnte die ursprüngliche Vorschrift dadurch etwas verbessert werden, daß als Kondensationsmittel statt alkoholischer Natriumhydroxydlösung eine alkoholische Natriumäthylatlösung genommen wurde. Wir lösten 5 g Natrium in 500 ccm Alkohol, erwärmten und gaben 12 g Thioharnstoff und nach dessen Lösung 27 g gepulvertes Benzil hinzu; beim Erwärmen bis zum Kochen löste sich das Benzil zu einer tiefroten Lösung, die sich bei weiterem Sieden in etwa $^1/_4$ Stunde zu Gelb aufhellte. Nun wurde zwei Drittel der Lösung abdestilliert, der Rückstand mit 2 Liter Wasser verdünnt, und die Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällt. Zur Reinigung wurde die mit Wasser gewaschene Fällung mit 1 Liter stark verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei ein wenig *Diphenylacetylendithiodiurein* ungelöst blieb, und aus dem Filtrate wieder mit Kohlendioxyd gefällt. Ausbeute 33 g (ber. 34,4 g). Zur völligen Reinigung konnte das Präparat aus Alkohol umkrystallisiert werden; dabei schieden sich die Krystalle aus der Lösung nur langsam

---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1795 (1909).

ab, weshalb sie zweckmäßig erst nach Stehen über Nacht abgesaugt wurden.

5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

Eine am Rückflußkühler siedende Lösung von 12 g Diphenylthiohydantoin in 600 ccm sorgfältig entwässertem Amylalkohol[1]) wurde unter heftigem Schütteln in schneller Folge mit 15—20 g reinem, krustenfreiem Natrium versetzt. Dabei trübte sich die Flüssigkeit bald durch gelatinös ausgeschiedenes Natriumamylat. Nachdem alles Natrium in Reaktion getreten war, wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben; nach Übergehen seiner Hauptmenge begann sich das Umsetzungsprodukt abzuscheiden und zwar meist direkt als körnige, krystallinische, fast farblose Masse; zuweilen kam zunächst eine halbfeste Ausscheidung, die erst beim Abkühlen erstarrte. Nachdem der Amylalkohol möglichst vollständig abdestilliert war, wurde der Rückstand auf etwa $^1/_2$ Liter mit Wasser verdünnt, abkühlen gelassen und filtriert. Rohausbeute 7—9,5 g; nach Krystallisation aus Alkohol 5—8 g Krusten derber Krystalle. Solche Präparate enthielten meist noch eine Spur Amylalkohol oder Valeriansäure, die sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht völlig entfernen ließ. Sie machte sich beim Kochen der wäßrigen Lösung der Salze des Stoffes durch den Geruch bemerkbar. Sie konnte durch Überführen der Base in das salzsaure Salz, Umkrystallisieren, Ausfällen mit Ammoniak und erneutes Umkrystallisieren aus Alkohol beseitigt werden. Für die weitere Verarbeitung der Präparate störte sie übrigens nicht. Schmelzp. $185^1/_2$—$186^1/_2$ (K. Th.).

0,1916 g gaben 0,5293 CO_2 und 0,1038 H_2O.

0,1875 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

---

[1]) Der Amylalkohol wurde zunächst durch längeres Stehen mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet und dann destilliert; dabei wurde der trübe Vorlauf gesondert aufgefangen, und als brauchbar nur der später übergehende Anteil verwandt, der sich schon im Kühler zu wasserklaren Tropfen verdichtete.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$	Gef.
C	75,6	75,3
H	5,9	6,1
N	11,8	11,8

Der Stoff löste sich ziemlich leicht in Eisessig; schwerer in Alkohol, Essigester, Chloroform, Benzol und kaum in Ligroin. Er war eine ausgesprochene Base; saure Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden. Mit starken Säuren bildete er wohl beständige Salze, nicht aber mit Essigsäure und Kohlensäure: mit Natriumacetat wurde aus den Salzlösungen die freie Base gefällt.

Salzsaures Salz. Aus einer warm bereiteten Lösung von 1 g Base in 10 ccm verdünnter Salzsäure kamen Büschel von Säulen oder zuweilen tafeligen Kryställchen. Nach 24 stündigem Trocknen im Vakuum neben Kaliumhydroxyd ergab die Analyse:

0,1868 g gaben 0,0959 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$, HCl	Gef.
Cl	13,3	12,7

Bei höherer Temperatur wurde leicht Salzsäure abgespalten. Ein im Wasserdampftrockenschranke getrocknetes Präparat enthielt nur 7,7 Proz. Cl. Da die gleiche Chlorwasserstoffabgabe auch im Schmelzpunktröhrchen erfolgt, ist der beobachtete Zersetzungspunkt 205—206° nicht sehr charakteristisch. Jedenfalls spaltet sich nicht aller Chlorwasserstoff dabei ab, weil der Zersetzungspunkt oberhalb des Schmelzpunktes der Base liegt. Möglich ist, daß sich ein basisches Salz bildet.

Salpetersaures Salz. Aus einer Lösung von 1 g Base in 10 ccm verdünnter Salpetersäure schieden sich beim Stehen im Vakuumexsiccator schimmernde Täfelchen aus. Zersetzungsp. 171°.

0,1992 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$, HNO_3	Gef.
N	13,9	14,1

Pikrat. Ein Pikrat krystallisierte aus dem Gemische einer Lösung von 1 g Base in 15 ccm Benzol und einer

Lösung von 1 g Pikrinsäure in 10 ccm Benzol sofort in Nadelbüschelchen aus. Nach Krystallisation aus Benzol wurde es analysiert, wobei ein Gehalt von 2 Mol. Krystallbenzol zutage trat.

0,1610 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.
0,1548 g „ 15,65 ccm „ 20° „ 754 mm „ .

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_8N_5$, $2\,C_6H_6$	Gef.	
N	11,2	11,7	11,5

Das Krystallbenzol schied sich beim Lösen des Stoffes in Wasser ab und ließ sich als solches erkennen. Auch sammelte sich beim Erhitzen einer Substanzprobe im geschlossenen Kapillarrohre in der zugeschmolzenen Spitze etwas Benzol an.

Aus viel Wasser krystallisierte das Pikrat in prachtvollen langen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthielten.

0,2462 g eines 6 Stunden im Vakuumexsiccator getrockneten Präparates verloren im Wasserdampftrockenschranke 0,0079 Wasser.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_8N_5$, H_2O	Gef.
H_2O	2,8	3,2

0,1763 g (getrocknet) gaben 23,4 ccm Stickgas bei 20° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_8N_5$	Gef.
N	15,0	15,2

Das Pikrat löste sich sehr leicht in Eisessig und Essigester, leicht in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform, mäßig in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und kaum in Ligroin.

Im Schmelzpunktsröhrchen begann das wasserfreie Präparat bei etwa 150° zu sintern und schmolz nicht ganz scharf bei 158°.

5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalin.

Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin veränderte sich beim Kochen seiner Lösung in 2 n-Salpetersäure nicht, und nur wenig beim Kochen mit 30 prozentiger Salpetersäure: dabei trat deutlich ein schwacher Geruch nach

Benzophenon auf. Diese Oxydationsspaltung erfolgte weitgehend bei halbstündigem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure; auf Wasserzusatz fiel ein öliges, später halbfest werdendes Produkt mit starkem Benzophenongeruche aus, das sich aber nicht reinigen ließ und das jedenfalls aus Benzophenon und seinen Nitrierungsprodukten bestand.

Dagegen gelang eine glatte Oxydation des Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins mit Kaliumpermanganat: dabei traten 2 At. Wasserstoff aus. Diese Oxydation ließ sich in salpetersaurer oder essigsaurer Lösung oder besser in alkalischer Lösung durchführen.

a) *Oxydation in salpetersaurer Lösung.* Eine Lösung von 1 g Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in etwa 75 ccm 2 n-Salpetersäure wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 0,6 g Kaliumpermanganat versetzt; die zuerst deutlich zu sehende, langsame Entfärbung wurde später durch Ausscheidung von Mangandioxydhydrat verdeckt. Schließlich wurde aufgekocht und die dabei geklärte Lösung mit Ammoniak gefällt; durch Natriumacetatzusatz wurde die Ausscheidung zum Ausflocken gebracht. Ausbeute 0,5 g. Nach Trocknen im Dampftrockenschranke wurde aus Essigester unter Zusatz von Ligroin krystallisiert.

In bezug auf die Krystallform stellte Herr Prof. A. Johnsen freundlichst fest: Säbelförmige Blättchen mit Abschrägung am breiten Ende. In der Längsrichtung gestreift. Optische Achsenebene quer der Längsrichtung. Zweiachsig negativ. Die Blättchen zeigen senkrechten Austritt der spitzen Bisektrix.

Die wie beschrieben dargestellten Präparate enthalten gewöhnlich etwas von dem im folgenden beschriebenen *5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.* Zu seiner Entfernung wird das Rohpräparat im Dampftrockenschranke getrocknet und dann in einem Erlenmeyerkölbchen im Ölbade auf 165—175° bis zur klaren Schmelze erhitzt. Unter Wasserverlust geht die Bei-

mengung dabei in *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* über. Durch Krystallisation der glasig erstarrten Schmelze aus Essigester erhält man ein reines Präparat. Schmelzpunkt 166—167°.

0,1614 g gaben 0,4509 CO_2 und 0,0785 H_2O.
0,1816 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 24° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2$	Gef.
C	76,3	76,2
H	5,1	5,4
N	12,0	11,9

Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mußte Bleichromat verwandt werden. Mit Kupferoxyd wurde zu wenig Kohlenstoff gefunden (gef. C 75,6, 75,6; H 5,2, 5,4). Nach Analogiefällen vermuten wir, daß das in Stellung 2 stehende Kohlenstoffatom als Kohlenoxyd abgespalten und nur unvollständig in Kohlendioxyd übergeführt wird.[1])

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig, leicht in Essigester und Chloroform, etwas weniger in Alkohol, schwer in Benzol und kaum in Ligroin und Wasser.

Wenn bei der Darstellung des Stoffes nicht Zimmertemperatur eingehalten wurde, sondern von vornherein gekocht wurde, sank die Ausbeute auf 0,2 g. Daneben bildete sich reichlich Benzophenon. Wir isolierten einmal durch Ausäthern 0,4 g und identifizierten es durch seinen Geruch und sein Phenylhydrazon, das den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

b) *Oxydation in Eisessiglösung.* Etwa die gleiche Ausbeute wie in salpetersaurer Lösung wurde beim Arbeiten in Eisessiglösung erhalten. Eine Lösung von 2 g Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in 50 ccm Eisessig wurde auf 60° erhitzt und portionsweise mit 1 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nachdem alles gelöst war, wurde abgekühlt, mit wäßriger Schwefeldioxydlösung entfärbt und mit etwa 1 Liter Wasser ver-

---

[1]) Ein besonders deutliches Beispiel hierfür wurde beschrieben von H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1390 (1908).

setzt. Nach Zusatz von Natriumacetat schied sich das Umsetzungsprodukt bei längerem Stehen ab. Es wurde, wie oben beschrieben ist, gereinigt und krystallisiert. Ausbeute etwa 1 g reines Produkt.

c) *Oxydation in alkalischer Lösung.* In etwa 70 Proz. Ausbeute wurde *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* auf folgende, oftmals erprobte Weise erhalten. 5 g Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin wurden in etwa 50—100 ccm warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und durch langsames Eingießen der Lösung in 200 ccm 2n-Natronlauge, wobei stark gerührt wurde, in eine feine Suspension übergeführt. Diese wurde mit Wasser auf 300 ccm verdünnt und bei 70—80° mit einer warmen Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat (ber. 2,3 g = 1 Atom Sauerstoff) in 100 ccm Wasser unter Mischen mit einem Turbinenrührer versetzt. Die Umsetzung erfolgte schnell. Eine etwa stehen bleibende Grünfärbung wurde durch einige Tropfen Alkohol entfernt; dann wurde die warme Masse filtriert, und das Filtrat mit Kohlendioxyd ausgefällt. Der Niederschlag, bei dessen Bildung häufig schimmernde Blättchen von Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin zu erkennen waren, wurde, wie oben beschrieben ist, gereinigt und krystallisiert. Ausbeute etwa 3,5 g. Die Ausbeute ist bei dieser ebenso wie bei den vorher beschriebenen Methoden nicht jedesmal genau gleich, da sich als Nebenprodukt geringe, aber wechselnde Mengen Benzophenon bilden.

Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin hat amphoteren Charakter. Es löst sich als schwache Säure in verdünnter Natronlauge und bildet andererseits mit starken Mineralsäuren wasserbeständige Salze.

Salzsaures Salz. Beim Abkühlen einer heiß bereiteten Lösung von 0,5 g Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in 10 ccm 2n-Salzsäure kamen kugelige Anordnungen feiner, verfilzter Nädelchen. Ausbeute 0,5 g. Schmelzp. 264° (Zers.). Das Präparat wurde nach 24 stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd analysiert.

0,1188 g gaben 0,0618 AgCl.
0,1508 g „ 0,0790 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2,HCl$	Gef	
Cl	13,4	12,9	12,9

Salpetersaures Salz. Aus einer heiß bereiteten Lösung von 0,5 g Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in etwa 15 ccm 2n-Salpetersäure schieden sich beim Einengen im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd feine Nadeln aus; gelegentlich kamen auch zunächst Öltröpfchen, die beim Anreiben zu Kryställchen erstarrten. Schmelzp. 170 bis 171° (Zers.).

0,1487 g gaben 18,4 ccm Stickgas bei 24° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_2,HNO_3$	Gef.
N	14,0	13,9

1-Acetyl-5,5-diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Eine Lösung von 4 g *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* in 40 ccm Essigsäureanhydrid wurde $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß gekocht, dann auf etwa ein Drittel eingeengt und im Vakuumexsiccator neben angefeuchtetem Kaliumhydroxyd über Nacht stehen gelassen. Nun wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Dampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute etwa 2 g. Lange Nadeln. Schmelzp. 138—139°.

0,2082 g gaben 0,5598 CO_2 und 0,0954 H_2O.
0,2033 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 23° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2$	Gef.
C	73,4	73,3
H	5,0	5,1
N	10,1	10,2

Diese Monoacetylverbindung löste sich sehr reichlich in Chloroform, reichlich in Aceton, Essigester, Benzol, ziemlich in Essigester und Äther; wenig in Alkohol und sehr wenig in Ligroin. Aus Alkohol ließ sie sich unverändert umkrystallisieren.

Zur Verseifung wurde 0,5 g mit 30 ccm normaler Natriumhydroxydlösung auf dem Wasserbade bis zur

Lösung und noch $^1/_4$ Stunde länger erhitzt; das Filtrat wurde bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd ausgefällt. Nach Krystallisation aus Alkohol erwies der Stoff sich nach Krystallform, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Aus der Eisessigmutterlauge, die bei der Darstellung der Monoacetylverbindung abfiel, kam bei weiterem Eindunsten im Exsiccator ein neuer Stoff $C_{19}H_{18}O_4N_2$, der bei 224—225° unter Zersetzung schmolz. Er ist das Produkt einer weitgehenden Änderung des Glyoxalinkernsystems und soll in anderem Zusammenhang besprochen werden.

Reduktion von 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

0,5 g Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin, 0,5 g Zinkspäne und 20 ccm verdünnte Salzsäure wurden bis zur Lösung, d. h. etwa $^3/_4$ Stunden gekocht. Das Filtrat wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, wobei das zuerst mit ausfallende Zinkhydroxyd fast völlig wieder in Lösung ging, und der Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Es kamen in 0,3 g Ausbeute die typischen, derben Krystalle des Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins Schmelzp. 185,5—186,5; ebenso lag der Mischschmelzpunkt.

Spaltung des 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins.

Beim Kochen einer Lösung von 1 g *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* in 50 ccm etwa 20prozentiger Natronlauge unter Rückfluß entwich langsam Ammoniak, das am Geruche und an der Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes erkannt wurde. Nach 3—4 stündigem Kochen wurde erkalten gelassen. Durch Ausäthern der trüben Lösung konnte ein wenig eines schön krystallisierenden Stoffes erhalten werden; doch reichte seine Menge zur Untersuchung nicht aus.

Aus der alkalischen Lösung fiel beim Neutralisieren mit Kohlendioxyd etwas Kieselsäure und aus dem Filtrate

15*

mit Salzsäure 0,6 g *Diphenyl-aminoessigsäure*, Schmelzp. 245 bis 246° Zers. Sie wurde durch Aufnehmen mit Natriumcarbonatlösung und Fällen des Filtrates mit Salzsäure gereinigt. In den üblichen Lösungsmitteln löste sie sich gar nicht oder nur äußerst wenig auf.

0,1900 g gaben 0,5122 CO_2 und 0,0988 H_2O.
0,2119 g „ 11,45 ccm Stickgas bei 19° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$	Gef.
C	74,0	73,5
H	5,7	5,8
N	6,2	6,3

Diese Spaltung beweist die Stellung der zwei Phenyle, die übrigens schon aus dem Entstehen von Benzophenon bei der Oxydation von Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin in warmer salpetersaurer Lösung mit Kaliumpermanganat geschlossen werden konnte.

Stellung der Doppelbindung im 5,5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Die eben beschriebene Spaltung konnte auch mit dem Methylderivate des Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins durchgeführt werden. Da hierbei *Diphenyl-methylamino-essigsäure* entstand, muß *das Methyl in Stellung 1 des Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins und die Doppelbindung an Stelle* 2,3 *stehen.*

1-Methyl-5,5-diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin. Eine Lösung von 1 g *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* in 50 ccm 2prozentiger Natronlauge wurde unter Schütteln portionenweise mit Methylsulfat versetzt, bis die Reaktion sauer geworden war; dann wurde wieder alkalisch gemacht und mit Methylsulfat weiter geschüttelt, bis die Ausscheidung sich nicht mehr vermehrte. Schließlich wurde die alkalische Mischung abgesaugt und der Filterinhalt im Dampfschranke getrocknet. Ausbeute 1 g. Aus Alkohol kamen derbe Prismen, die bei etwa 162 bis 164° (K. Th.) schmolzen, aber noch nicht völlig rein zu sein schienen, trotzdem ihre Analyse keine Vernnreinigung

erkennen ließ. Der Schmelzpunkt stieg auf 175—176° (K. Th.), als das Präparat 3 Stunden in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung gekocht, auskrystallisiert und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1815 g gaben 0,5090 CO_2 und 0,0932 H_2O.
0,1994 g „ 0,5594 CO_2 „ 0,0971 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$	Gef.	
C	76,8	76,5	76,5
H	5,6	5,7	5,4
N	11,2	11,4	

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig und Chloroform, ziemlich wenig in Essigester, Aceton, Benzol, wenig in Äther und kaum in Wasser und Ligroin.

Spaltung. Eine Lösung von 1 g *1-Methyl-5,5-diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin* in einem Gemische von 30 ccm Alkohol und 4 ccm 33 prozentiger Kaliumhydroxydlösung wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei entwich nur Ammoniak, das an der Krystallform des platinchlorwasserstoffsauren Salzes als solches und als methylaminfrei erkannt wurde.

Nun wurde die Lösung auf dem Wasserbade in einer Abdampfschale eingeengt, der Rückstand mit 50 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit Kohlendioxyd neutralisiert; dabei schied sich etwas Kieselsäure ab. Das Filtrat wurde bei Wasserbadtemperatur mit starker Salzsäure angesäuert, und der feinkrystallinische Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0,8 g. Durch Krystallisieren aus Alkohol wurden kleine Rhomboeder, bzw. Prismen vom Schmelzp. 211° (Zers.) erhalten. Die Analyse zeigte, daß *Diphenyl-methylaminoessigsäure* vorlag.

0,1654 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 19° und 776 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gef.
N	5,8	5,8

Der Stoff löste sich in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton, Chloroform kaum, sehr wenig in Wasser, wenig in Alkohol und Essigester, und in Essigsäure etwas leichter.

5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

Bei der Darstellung von Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin in alkalischer Lösung wurde zuerst beobachtet, daß ein in schimmernden Blättchen krystallisierendes Nebenprodukt sich aus dem Filtrate vom Mangandioxydhydrate abscheidet. Weitere Mengen blieben ungelöst, als das aus dem Filtrate davon mit Kohlendioxyd gefällte rohe Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin mit verdünnter Natronlauge aufgenommen wurde.

Die so gewonnenen 0,8 g wurden zunächst aus viel Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisiert. In beiden Fällen schieden sich die Krystalle langsam, am besten nach Animpfen und unter Bewegen der Lösung ab. Es kamen derbe Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Der Stoff schmolz unter Zersetzung etwa bei 165° (K. Th.). Zur Analyse wurde ein fein verriebenes und im Dampftrockenschranke getrocknetes Präparat verwandt.

0,1694 g gaben 0,4388 CO_2 und 0,0846 H_2O.
0,1572 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2N_2$	Gef.
C	70,8	70,6
H	5,5	5,6
N	11,0	11,5

Der Stoff unterschied sich vom Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin durch ein Mehr von einem Mol. Wasser. Da dieses Wasser nicht bei 100° fortging, war es nicht als Krystallwasser, sondern atomar gebunden. Danach kam die Formel eines *5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalins* in Betracht. In der Tat gelang es leicht, den Stoff durch Wasseranlagerung an Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin zu gewinnen. Dies Verfahren eignet sich zu seiner Darstellung. Wir erhielten ihn in quantitativer Ausbeute, als 0,5 g Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin mit 30—40 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht wurde, bis sich alles gelöst hatte; das dauerte etwa 2 Stunden. Beim Abkühlen des Filtrates krystallisierte das Wasseranlagerungsprodukt aus. Statt Wasser konnte auch

Ammoniaklösung genommen werden, doch bildete sich dann nebenher etwas Diphenyl-aminoessigsäure.

Der Stoff löste sich sehr leicht in Essigester, leicht in Alkohol und schwer in Wasser. Beim Erhitzen auf 170° verlor er 1 Mol. Wasser und gab *Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.*

0,5495 g verloren 0,0402 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2N_2$	Gef.
H_2O	7,1	7,3

Die entstandene Schmelze erstarrte bei 120° nach Animpfen mit einer Spur Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin sofort krystallinisch und schmolz nach Umkrystallisieren aus Essigester bei 166—167° ohne Zersetzung; ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin.

Auf dieser Wasserabspaltung beruht die oben beschriebene Reinigung des rohen Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins.

1-Acetyl-5,5-diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin.

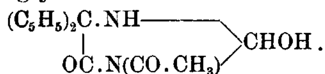
Ebenso wie Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin verhielt sich seine Monoacetylverbindung beim Kochen mit Wasser. 1 g davon wurde mit 100 ccm Wasser etwa 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde abgesaugt und die Abscheidung (etwa 0,5 g) aus viel Alkohol krystallisiert, wobei feine, filzige Nädelchen kamen. Schmelzpunkt 207° (Zers.).

0,2310 g gaben 0,5833 CO_2 und 0,1140 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3N_2$	Gef.
C	68,9	68,9
H	5,3	5,5

Der Stoff löste sich schwer in Eisessig und Aceton, noch weniger in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester, kaum in Ligroin und nicht in Wasser. Durch 1 stündiges Kochen von 0,5 g mit 20 ccm Ammoniaklösung konnte er verseift werden. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte beim Abkühlen Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin, Schmelzp. 166°.

Auffallend war, daß sich dieselbe Acetylverbindung $C_{17}H_{16}O_3N_2$ bildete, als Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin 1 Stunde mit Eisessig gekocht wurde. Durch Eindunsten der Lösung im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd und Krystallisieren des Rückstandes aus viel Alkohol konnte sie leicht rein gewonnen werden. Durch Anlagern von Eisessig an der Doppelbindung hätte — so war zu erwarten — das isomere 3-Acetyl-5,5-diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin entstehen können.



Zweifellos war aber der mit Eisessig erhaltene Stoff dem vorherbeschriebenen Stoffe, der Acetyl in Stellung 1 enthielt, völlig gleich.

Es wäre zu schließen, daß im vorliegenden Falle Eisessig — wie das ja auch sonst gelegentlich der Fall ist — acetyliert, und das bei der Acetylierung frei werdende Wasser an die Doppelbindung angelagert wird.

Nun lag die Möglichkeit vor, daß in beiden Fällen ein essigsaures Salz des Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins entsteht, das dem von uns angenommenen Stoffe isomer wäre. Diese Möglichkeit konnte auf Grund von Versuchen ausgeschlossen werden. Die Acetylverbindung $C_{17}H_{16}O_3N_2$ löste sich nach Mischen mit etwas Eisessig auf Zugabe von Wasser beim Aufkochen auf und krystallisierte beim Abkühlen unverändert wieder aus. Als Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalin ebenso behandelt wurde, krystallisierte es seinerseits ebenfalls unverändert aus, während eine Umwandlung in den Stoff $C_{17}H_{16}O_3N_2$ hätte erfolgen müssen, falls dieser ein essigsaures Salz wäre.

Des weiteren löste sich der Stoff $C_{17}H_{16}O_3N_2$ nach Übergießen mit etwas Alkohol auf Zugabe von etwas starker Kalilauge glatt auf und fiel nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Kohlendioxyd unverändert wieder aus. Ein essigsaures Salz liegt also sicher nicht vor.

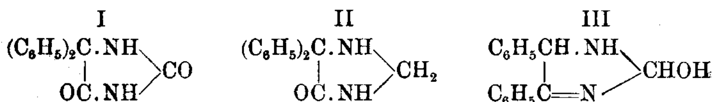
Kiel, chemisches Universitätslaboratorium.

V. Notiz über die Acidifizierung der Iminogruppe durch Substituenten;

von *Heinrich Biltz.*

Ein Vergleich der in den vorstehenden Arbeiten beschriebenen Stoffe untereinander und mit einigen schon länger bekannten Stoffen ist von Interesse, da er in schlagender Weise zeigt, wie der Charakter der Iminogruppe NH durch die benachbarten, am selben Stickstoffatome stehenden Gruppen beeinflußt wird. Ob alle wirksamen Einflüsse dabei zutage treten, läßt sich natürlich schwer sagen. Auch handelt es sich nur um Unterschiede, die sich bei der präparativen Untersuchung der Stoffe bemerkbar gemacht haben, und nicht um Messungen, die etwaige Gesetzmäßigkeiten exakt zutage treten lassen könnten. Doch scheint schon der rein qualitative Vergleich — wenn vielleicht auch nur als Vorarbeit und als Wegweiser für eine künftige Untersuchung — vor der Hand recht nützlich.

5,5-Diphenylhydantoin (I) ist, wie die Hydantoine überhaupt, stark sauer; ersichtlich beruht die Acidität[1] auf der Nachbarschaft zweier Carbonyle zu der in Stellung 3 stehenden Iminogruppe. *5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin* (II) unterscheidet sich vom Diphenylhydantoin durch Ersatz des Sauerstoffatomes in Stellung 2 durch zwei Wasserstoffatome. Es zeigt keine sauren Eigenschaften mehr, sondern ist eine ausgesprochene,



wenn auch nicht starke Base. Offenbar reicht der Einfluß der *einen* acidifizierenden Gruppe (nämlich CO an einem, $(C_6H_5)_2C$ am anderen NH) nicht aus, die basische

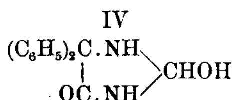
---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1382 (1908).

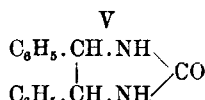
Natur der Iminogruppen zu vernichten. Der Einfluß der Methylengruppe in Stellung 2 wird gering sein. Da Carbonyl stärker acidifiziert als der Komplex $(C_6H_5)_2C$ — Diphenylhydantoin wird in alkalischer Lösung in Stellung 3 alkyliert —, so ist vermutungsweise zu schließen, daß in den Salzen des Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins die Säure am Imin in Stellung 1 haftet.

Völlig indifferent ist das Imin im 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalin (III), dem CHOH und C_6H_5CH benachbart stehen; ferner die Imine im 5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin (IV), von denen das eine zwischen $(C_6H_5)_2C$ und CHOH, das andere zwischen CO und CHOH seinen Platz hat; weiterhin die Imine des 4,5-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalons (V). Ersichtlich wird ihre basische Natur durch die benachbarten Gruppen CO und C_6H_5CH gerade neutralisiert.

IV

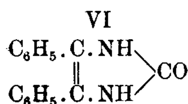


V

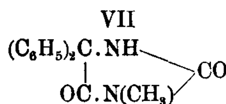


Einen ganz schwach saueren Charakter hat das verwandte *4,5-Diphenylglyoxalon* (VI): es löst sich spurenweise in starker Natronlauge[1]); hier zeigt sich der acidifizierende Einfluß der zu den acidifizierenden Momenten bei seinem Dihydroderivate noch hinzutretenden Doppelbindung in Stellung 4,5. Nur wenig stärker als CO und C_6H_5C wirkt im *5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin*[2]) (VII) die Nachbarschaft von CO und $(C_6H_5)_2C$. Der Einfluß einer Doppelbindung zeigt sich

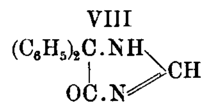
VI



VII



VIII



ferner beim *5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalin*[3]) (VIII).

---

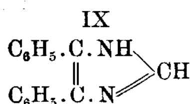
[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4805 (1907).

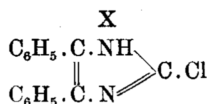
[2]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1386 Anm. (1908).

[3]) Daß der Stoff auch basischen Charakter hat, also amphoter wirkt, ist in der vorhergehenden Arbeit gezeigt.

Das Imin in Stellung 1 ist durch die Nähe von $(C_6H_5)_2C$ und die Doppelbindung CH:N acidifiziert; wird die Doppelbindung aufgehoben — wie im 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin —, so verschwindet die Löslichkeit in Natronlauge.

Ein Vergleich von *5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalin* (VIII) mit *4,5-Diphenylglyoxalin* (IX) zeigt ebenfalls den stärker acidifizierenden Einfluß von $(C_6H_5)_2C$ gegenüber C_6H_5C⫦; in beiden Fällen ist der zweite Substituent am Imin ein doppelt an Stickstoff gebundenes Kohlenstoffatem CH=N. 4,5-Diphenylglyoxalin besitzt, soweit bekannt, nur basische, aber in keinem Falle saure Natur[1]; die basischen Eigenschaften erfahren durch Eintritt eines Chlors in Stelle 2 eine Abschwächung (X).





Hiernach würde sich folgende Reihenfolge der Substituenten ergeben, die so geordnet ist, daß mit der stärkst acidifizierenden Wirkung begonnen ist.

1.	CO — CO	z. B. Imin 3 der Hydantoine.
2.	$(C_6H_5)_2C$ — C:N	z. B. Imin 1 des 5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalins.
3.	$(C_6H_5)_2C$ — C:O	z. B. Imin 1 des 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoins.
4.	CO — C_6H_5C⫦	z. B. Imine des 4,5-Diphenylglyoxalons.
5.	CO — C_6H_5CH	z. B. Imine des 4,5-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalons.
	CO — CHOH	z. B. Imin 3 des 5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalins.
	$(C_6H_5)_2C$ — CHOH	z. B. Imin 1 des 5,5-Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalins.
	C_6H_5C — CHOH	z. B. Imin 1 des 4,5-Diphenyl-2-oxy-$\Delta^{3,4}$-dihydroglyoxalins.

Ausgesprochene *Basen* sind Glyoxalin und 4,5-Dihydroglyoxalin mit ihren Alkylderivaten. Stark acidifi-

---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2630 (1907).

zierende Substituenten in Stellung 4 und 5 machen 4,5-Dihydroglyoxalin amphoter (5,5-Diphenyl-4-oxo-$\Delta^{2,3}$-dihydroglyoxalin). Eine Base ist ferner 5,5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin. Glyoxalone sind schließlich indifferent oder haben einen sehr schwachen amphoteren Charakter.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

(Geschlossen den 4. August 1912.)

Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen.

[Vierte Abhandlung.]

Die isomeren Formen des Formylphenylessigesters;

von *Arthur Michael*.

(Eingelaufen am 22. Mai 1912.)

Schon bei der Entdeckung des im Titel genannten Körpers erkannte W. Wislicenus[1]), daß diese Verbindung in zwei Modifikationen auftritt, wovon die flüssige mit alkoholischem Eisenchlorid eine blauviolette und die feste keine Farbenreaktion liefert. Wislicenus hielt ersteres Produkt für ein Formylderivat; letzteres für ein Polymeres desselben oder für die „Pseudoform", und hob namentlich den leichten Übergang der festen in die flüssige Substanz beim Schmelzen hervor. Claisen[2]) und v. Pechmann[3]) schlossen aus Versuchen mit ähnlichen Körpern, daß es sich bei den beiden Estern um Oxymethylenderivate handele und daß das Auftreten zweier Formen durch Stereomerie bedingt sei. Später aber wies Claisen[4]) auf die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den desmotropen Dibenzoylacetonen hin, und meinte nun, daß der feste Formylphenylessigester ein Formyl- und die flüssige Modifikation ein Oxymethylenderivat sei. In einer Reihe von interessanten Untersuchungen suchte Wislicenus die Auffassung dieser Körper als Desmotrope experimentell zu begründen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2932 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1783 (1892); diese Annalen **281**, 306 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1040 (1892).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 114 (1894).

In seiner ersten Mitteilung[1]) kam er zu der Ansicht, daß dem flüssigen Ester die Aldo- und dem festen, stärker sauren, die Enolform zukomme; bei der eingehenderen Untersuchung zur Konstitutionsbestimmung[2]) aber gelangte er zu der entgegengesetzten Klassifizierung. Die Erklärung der Isomerie durch Desmotropie erfuhr namentlich durch folgende Tatsachen eine Stütze: Der flüssige α-Ester wird durch Eisenchlorid gefärbt; er bildet beständige Metallderivate, die bei der Behandlung mit kalter verdünnter Schwefelsäure den unveränderten Ester geben und dieser vereinigt sich mit Phenylisocyanat zu einem Urethanderivat. Der feste β-Ester wird nicht durch Eisenchlorid gefärbt; er bildet ebenfalls Metallderivate, die aber weniger beständig sind als die des Isomeren und sich in dieselben umlagern; mit dem Isocyanat dagegen entsteht kein Urethan. Auf Veranlassung von Wislicenus wurden die Isomeren einer eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchung unterzogen, dabei ergaben die Bestimmung der Refraktion[3]) und die magnetische Rotation[4]) Übereinstimmung mit dem Schluß von Wislicenus, daß die Körper strukturisomer sind und daß der α-Ester ein Enolderivat darstellt, doch fand in der Lösung des β-Esters bei steigender Temperatur ein Sinken der Werte statt, was bei anderen Desmotropen auf einen Übergang von der Enol- in die Ketoform hindeutet. Auch die Resultate J. Traubes[5]) über das „molekulare Lösungsvolumen“ stimmten bei dem α-Ester, während bei dem β-Ester ein für die Auffassung als Formylderivat zu kleiner Wert erhalten wurde. Nach Wislicenus[6]) widersprach dieses Resultat nicht seiner

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 767 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 742 (1896); **32**, 2837 (1899); diese Annalen **291**, 147 (1896); **312**, 34 (1900).

[3]) Brühl, diese Annalen **291**, 217 (1896).

[4]) Perkin sen., diese Annalen **291**, 85 (1896).

[5]) Diese Annalen **291**, 188 (1896).

[6]) Diese Annalen **291**, 189 (1896).

Interpretation der Isomerie, sondern berechtigte zu der Annahme, daß der β-Ester teilweise komplexe Moleküle zu bilden vermöge. In der letzten Mitteilung hob Wislicenus von neuem hervor, daß der Konstitutionsbeweis des α-Esters sicher festgestellt, während beim β-Ester nur „ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit“[1]) erreicht worden sei. Er wies auf die inzwischen erschienene Untersuchung von Drude[2]) über das Verhalten der isomeren Ester gegen schnelle elektrische Schwingungen hin, die eine wesentliche Stütze seiner Auffassung darbot. Später machte Börner[3]) die interessante Entdeckung, daß noch eine Form des Formylphenylessigesters zu existieren scheine, denn beim Fällen einer auf 0° abgekühlten Lösung des α-Natriumderivats mit kalter Schwefelsäure entsteht eine gegen 100° schmelzende (γ) Modifikation. Er meinte, es sei nicht ausgeschlossen, daß der β-Ester (Schmelzp. 70°) eine Molekularverbindung von α- und γ-Ester sei. Diese Verbindung wurde auch von Wislicenus[4]) in der letzten Mitteilung kurz erwähnt; nach seiner Angabe erhält man die neue Form, wenn man kleine Mengen des gelösten Natriumsalzes bei sehr tiefer Temperatur plötzlich mit eiskalter Schwefelsäure übersäuert. Sie zeigt die Eisenchloridreaktion nicht und geht beim Schmelzen in den α-Ester über.

Wislicenus hielt es für möglich, daß die neue Modifikation stereoisomer mit dem α-Ester sei. Er[5]) meinte jedoch, daß die Frage, ob eine selbständige dritte Form existiere, noch offen gelassen werden müsse. Ein besonders schwerwiegendes Argument für die Aldostruktur des β-Esters war, daß dieser die für Enolderivate so charakteristische Eisenchloridreaktion nicht zeigte, jedoch fand Knorr[6]) später eine Modifikation

---

[1]) Diese Annalen **312**, 34 (1900).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 940 (1897).
[3]) Inaug.-Diss. Würzberg 1899; Zentralbl. **1900**, I, 122.
[4]) Diese Annalen **312**, 41 (1900).
[5]) Diese Annalen **312**, 41 (1900).
[6]) Diese Annalen **306**, 376 (1899).

des Enol-Diacetbernsteinsäureesters, die diese Reaktion ebenfalls nicht lieferte. Er betrachtet deshalb die Auffassung der α- und β-Formylphenylessigester als Stereomere für wahrscheinlicher als die, daß sie desmotrope Formen seien. Bei einer neuen optischen Untersuchung der Ester sowie ihrer Acylderivate kam Brühl[1]) nun zu dem Schlusse, daß die Verschiedenheit der Ester auf Stereomerie, auf Stellungsisomerie oder auf ungleichem Assoziationsgrad, nicht aber auf Strukturisomerie beruhen könne. Er fand ferner, daß die beiden Ester durch Methyl- oder Äthylalkohol rasch in einen flüssigen Körper umgewandelt werden, den er ohne experimentellen Beweis für isomer und für die Aldoform hielt.

Da die Einreihung der α- und β-Formylphenylessigester in die Klasse der Stereoisomeren oder der Desmotropen, und die selbständige Existenz einer dritten Modifikation für die vorliegende Frage von großer Wichtigkeit war, wurde die Untersuchung der Verbindungen wieder aufgenommen.[2]) Die dabei erhaltenen Resultate weichen in manchen Beziehungen wesentlich von denen von Wislicenus ab, und es werden deshalb seine Angaben gleichzeitig mit den neuen Erfahrungen mitgeteilt.

Der wäßrige Auszug des Einwirkungsproduktes von Natrium auf ein Gemisch von Phenylessig- und Ameisensäureester in ätherischer Lösung wird nach Wislicenus[3]) mit Schwefelsäure angesäuert und das Gemisch dann ausgeäthert. Man erhält nach dem Verdunsten des Solvens ein Gemisch der flüssigen und der festen Isomeren, die durch Absaugen getrennt werden. Diese Angabe ist deshalb befremdend, da Wislicenus[4]) mitteilt, daß eine wäßrige Lösung des Natriumderivats schon nach kurzem Stehen beim Ansäuern den festen, etwa bei

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 35 (1900).
[2]) Vorläufige Mitteilung, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 203 (1906).
[3]) Diese Annalen **291**, 164 (1896).
[4]) Diese Annalen **291**, 206 (1896).

70° schmelzenden β-Ester liefert, und es schien daher, daß die Entstehung des flüssigen Esters wenigstens teilweise durch den Äther bedingt werde. Bei der Wiederholung der obigen Darstellung wurde der wäßrige Auszug erst angesäuert, nachdem durch Durchleiten von Luft der gelöste Äther entfernt worden war; es schied sich darauf beim Zusatz von Schwefelsäure ein ziemlich rasch erstarrendes Öl aus. Es wurde ferner beobachtet, daß die Zeit der Erstarrung von der Konzentration der Säure abhängig ist und der Schmelzpunkt des Niederschlags durch ein- bis zweistündiges Stehen der alkalischen Lösung erhöht wird.

Nimmt man eine sehr verdünnte Säure und fügt sie in kleinen Portionen der Lösung langsam hinzu, so erhält man ein nicht so schnell erstarrendes Öl und die Schmelzpunkte der erstarrten, mit Petroläther ausgewaschenen Produkte variierten zwischen 60—90°. Bei der Anwendung einer Säure von mindestens 1,36 spez. Gew. erstarrt die Fällung fast momentan zu einem krystallinischen Niederschlag. Wird das Gemisch etwa 4 Stunden sich selbst im Eisschrank überlassen und nun verarbeitet, so erhält man ein Präparat, das meistens über 90°, häufig in den Grenzen zwischen 95—100°, schmilzt. Dieses in reinem Zustande bei etwa 100° schmelzende Produkt ist identisch mit der von Börner und Wislicenus aus dem α-Natriumsalz erhaltenden und beiläufig erwähnten Verbindung, und bildet der Analyse und seinen Eigenschaften nach eine isomere Form (γ) des Formylphenylessigesters.

Nach Wislicenus[1]) fällt bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure in die wäßrig-alkalische Lösung der beiden Ester, sowie in die der α-Natriumverbindung zunächst der ölige α-Ester aus; erst nach sehr langem Einleiten mischen sich wenige Krystalle des β-Esters bei, die bei längerem Stehen die Umlagerung des flüssigen

[1]) Diese Annalen **291**, 165 (1896).

Esters bewirken. Ein abweichendes Resultat erhielt ich bei meinen Versuchen. Die bei der Darstellung erhaltene, wäßrig-alkalische Lösung lieferte ein Öl, das beim Stehen des kalt gehaltenen Gemisches mehr oder weniger langsam zu einem harten Körper erstarrte und je nach der Darstellung unscharf zwischen 44—54° schmolz. Dieses Präparat besitzt Eigenschaften, die wesentlich von denen des bei etwa 70° schmelzenden β-Esters von Wislicenus abweichen. Beim Zusatz von Schwefelsäure zum Filtrat der Kohlensäurefällung scheidet sich nach Wislicenus noch fester Ester aus; nach meinen Versuchen nur wenig eines nicht erstarrenden Öls, welches zum größten Teil nicht aus Formylphenylessigester besteht, und bei der Darstellung des Esters durch Fällung des wäßrig-alkalischen Auszugs mit Schwefelsäure diesem als Verunreinigung beigemischt ist. Es wurde daher bei der Darstellung des α-Esters der durch Fällung mit Kohlensäure gewonnene Körper als Ausgangsmaterial angewandt. Zur Darstellung des niedriger schmelzenden Isomeren in reinem Zustand muß man von festen Esterpräparaten ausgehen und die folgende Vorschrift möglichst genau befolgen; der Ester wird in Mengen von etwa 0,5 g in eiskalter, verdünnter Kalilauge aufgelöst und, nach Zusatz von Eis, sofort ein rascher Strom von Kohlensäure durch die Lösung geleitet. Nach einigen Stunden im Eisschrank besteht der Niederschlag aus einem harten Körper, der nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Tonteller mit Petroläther gut ausgewaschen wird. Auf diese Weise gewinnt man meistens ein bei etwa 40° schmelzendes Produkt, das sich durch eine ungemein leichte Überführbarkeit in den flüssigen Ester auszeichnet und eine neue isomere Form (β) des Formylphenylessigesters ist.

Wenn also der Wislicenussche (β) Ester vom Schmelzpunkt etwa 70° ein homogener Körper wäre, so würden sogar vier Formen des Formylphenylessigesters existieren. Aus meinen Versuchen geht aber hervor, daß

dieses Produkt aus einem Gemisch von etwa 25 Proz. des bei 40° und 75 Proz. des bei 100° schmelzenden Isomeren besteht.[1]) Dieser Schluß wird dadurch gestützt, daß ein solches Gemisch bei etwa 70° schmilzt und sich gegen Solvenzien wie das Wislicenussche Präparat verhält. Ferner, daß es durch längeres Auskochen eines bei etwa 70° schmelzenden Produktes mit einem Petroläther, dessen Siedepunkt etwas unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Probe liegt, gelingt, diesen bis auf 90° und sogar noch höher zu steigern. Da die „Stabilitätsgrenze" bei diesen Produkten mit der Temperatur des Schmelzens zusammenfällt, so wird bei dieser Behandlung der niedriger schmelzende Ester in den in Petroläther leicht löslichen α-Ester verwandelt. Auch wurde nach der Wislicenusschen Vorschrift nicht ein stets bei etwa 70° schmelzendes Präparat erhalten, sondern dieses schmolz nicht selten zwischen 75 und 80°, und sogar noch höher; übrigens ist, wie schon hervorgehoben wurde, der Schmelzpunkt des durch Schwefelsäure gefällten Esters von den Versuchsbedingungen abhängig.

Zur Darstellung des α-Esters führte Wislicenus[2]) das flüssige Rohprodukt in das Kupferderivat über, krystallisierte das Salz aus Alkohol und gewann, nach Freisetzung des Esters durch Säure, durch mehrfache Vakuumdestillation das Produkt in reinem Zustande. Nach dieser mit sehr bedeutendem Materialverlust verbundenen Vorschrift gelang es mir nie einen von festem Produkt völlig freien flüssigen Ester zu gewinnen. Die Einheitlichkeit seines Präparats glaubte Wislicenus[3]) aus der sehr geringen Löslichkeit, oder Unlöslichkeit, des festen in dem flüssigen Ester schließen zu können, indessen zeigte es sich, daß beim Zusatz des mehrfachen Volumens Petroläther zu dem nach Wislicenus rein dargestellten Präparate sich stets etwas fester Ester

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung.

[2]) Diese Annalen **291**, 207 (1896).

[3]) Diese Annalen **291**, 166 (1896).

ausscheidet. Es gelang nicht, nach der Wislicenusschen Vorschrift, selbst durch wiederholt fraktionierte Destillation einen gänzlich homogenen α-Ester darzustellen. Erst durch 2—3 stündiges Erhitzen des α-Esters im zugeschmolzenen Rohr auf 120° und darauffolgende Vakuumdestillation gelang es ein flüssiges Produkt darzustellen, welches die Petrolätherprobe nicht mehr zeigte. Den von Wislicenus angegebenen Eigenschaften des flüssigen Esters ist wenig beizufügen. Nach diesem Forscher ist derselbe in reinen, mit Säuren ausgewaschenen und zugeschmolzenen Glasröhren fast beliebig lang haltbar.[1]) Nach meinen Versuchen[2]) ist die Isomerisierung auch unter diesen Bedingungen nicht kontrollierbar, denn es konnten Krystalle schon nach einem Tage auftreten, während bei anderen Proben die Erscheinung sich erst nach einigen Monaten zeigte, und selbst nach einigen Wochen gaben diese Präparate nicht die so empfindliche Petrolätherprobe auf festen Ester. Beim Stehen an der Luft findet beim α-Ester eine langsame, tiefgehende Zersetzung statt, wobei gleichzeitig Oxydation eintritt und die Eisenchloridreaktion zuletzt ganz verschwindet. Bei der Aufarbeitung des zersetzten Produktes wurde aus dem alkalischen Auszug, neben einem durch Kohlensäure fällbaren Öl, in der Hauptsache ein erst durch Schwefelsäure sich ausscheidender, flüssiger Körper gewonnen, der zu Krystallen vom Schmelzp. 64—67° erstarrte, und über dessen Konstitution nichts Sicheres ermittelt werden konnte.

Der β-Ester schmilzt unscharf bei etwa 40°, indessen gewinnt man bei verschiedenen Darstellungen Präparate von etwas höherem Schmelzpunkt. Das Schmelzen ist hier übrigens nicht eine einfache Änderung des Aggregatzustandes, denn die Substanz geht dabei fast völlig in die flüssige Modifikation über. Da diese Umwandlung bei etwas tieferer Temperatur langsam vor sich geht, so

[1]) Diese Annalen **291**, 160 und 166 (1896).

[2]) Vgl. die folgende Mitteilung.

hängt der Schmelzpunkt des Esters natürlich auch von der Zeitdauer des Versuches ab. Die durch Kohlensäure erhaltene Fällung des β-Esters ist körnig-krystallinisch. Außer in CS_2, C_6H_6, CCl_4 und C_2H_5J ist sie in den gewöhnlichen Solvenzien ziemlich leicht löslich. In Lösung geht aber dieses Isomere so leicht in die α-Form über, daß es nicht gelingen wollte, ein Solvens aufzufinden, woraus es umkrystallisiert werden konnte. Ebensowenig wie der γ- zeigt der β-Ester direkt die Eisenchloridreaktion; diese tritt erst beim Stehen der Lösung und infolge der Bildung von α-Ester auf. Beim langen Aufbewahren an der Luft wird diese Modifikation zunächst flüssig, nimmt einen stechenden Geruch an und zeigt die Eisenchloridreaktion. Da bei der Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes dieselben Körper wie aus dem α-Ester unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, so scheint die tiefgehende Zersetzung durch die Phase des flüssigen Esters zu gehen.

Den γ-Formylphenylessigester kann man aus verschiedenen Solvenzien umkrystallisieren, wobei er in Blättchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt in der Nähe von 100°, indessen geht auch diese Form unter der Schmelztemperatur langsam in den α-Ester über, so daß der Schmelzpunkt nicht sehr scharf ist.[1] Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des β-Esters, nur ist letzterer in den untersuchten Lösungsmitteln im allgemeinen etwas löslicher. Auch diese Modifikation erleidet beim Stehen an der Luft

---

[1]) Bei dieser und vielen anderen organischen Verbindungen ist es von Wichtigkeit, gleichzeitig mit dem Schmelzpunkt auch den Erweichungspunkt mit anzuführen. Beide Beobachtungen können zweckmäßig nebeneinander geschrieben werden, wobei der Erweichungspunkt in Klammern voranzusetzen ist. Es bedeutet z. B. im folgenden (90°) 96—98° (10 Min. von 20° an), daß Erweichung schon bei 90° eintrat und der eigentliche Schmelzpunkt zwischen 96—98° lag, wobei 10 Minuten von 20° an bis zum völligen Schmelzen erforderlich waren.

langsam eine tiefgehende Änderung.[1]) Nach 6 Wochen zeigte die flüssig gewordene Masse nur schwache Eisenchloridreaktion, und es gelang daraus eine gelbliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_7$ als Hauptprodukt zu isolieren, die von Natriumcarbonat, nicht aber von Bicarbonat gelöst wird.

Bekanntlich wurde das Phenylisocyanat zuerst von Goldschmidt und Meißler[2]) zur Feststellung der Konstitution merotroper und desmotroper Verbindungen angewandt und soll sich dazu eignen wegen seiner Fähigkeit, sich nur mit Hydroxylderivaten zu verbinden und wegen der bei der Reaktion nicht zu befürchtenden Ionisation.[3]) Die Brauchbarkeit dieses Reagens zur Unterscheidung von Desmotropen erhielt durch die Resultate von Wislicenus[4]) eine wesentliche Stütze, da dieser Forscher zeigte, daß der α-Ester langsam sich damit zu einem Urethanderivate verbinde, während es nicht auf den festen Ester einwirkt. Im gleichen Jahre[5]) wurde aber nachgewiesen, daß Natriumacet- und Natriumformylessigester, d. i. Derivate, die das Metall an Sauerstoff gebunden haben, mit dem Isocyanat nicht O- sondern C-Additionsprodukte liefern und ein sehr eingehendes Studium[6]) dieses Gegenstandes hat seitdem den sicheren Beweis geliefert, daß im Phenylisocyanat ein unzuverlässiges Reagens für obigen Zweck vorliegt. Es war daher von Interesse dessen Verhalten gegen die isomeren Formylphenylessigester von neuem zu untersuchen. Nach Wislicenus[7]) mischt sich der α-Ester mit dem Isocyanat ohne Erwärmung und läßt bei Zimmertemperatur

---

[1]) Vgl. Wislicenus, diese Annalen **291**, 169 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 257 (1890).

[3]) Vgl. dazu Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 19 (1890).

[4]) Diese Annalen **291**, 198 (1896).

[5]) Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1799 (1896).

[6]) Dieckmann, Hoppe und Stein, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4627 (1904); Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 22 (1905); Michael und Cobb, diese Annalen **363**, 64 (1908).

[7]) Diese Annalen **291**, 200 (1896).

nach einigen Wochen das bei 116° schmelzende Urethanderivat ausscheiden. Es kam zunächst ein sorgfältig fraktioniertes, Kahlbaumsches Isocyanatpräparat zur Anwendung, wobei das gleiche Resultat wie bei Wislicenus erhalten wurde. Erwärmte man aber das Gemisch auf 45°, so wurde das Gemisch bald zähe und schon nach 12 Stunden war die Reaktion vollendet. Bei späteren Versuchen wurde ein aus Phenylurethan[1]) und Phosphorpentoxyd dargestelltes Isocyanat angewandt; es wurde dabei das Gemisch bei Zimmertemperatur alsbald dickflüssig und zeigte nach zwei Stunden die Konsistenz des Glycerins. Neben dem bei 117—118° schmelzenden Carbanilsäureester bildete sich als Hauptprodukt ein bei 59° schmelzendes Isomeres, dessen Beziehung zu dem höher schmelzenden Derivat daraus hervorgeht, daß es beim Erhitzen quantitativ in jenes übergeht. Dadurch wird also bewiesen, daß das niedriger schmelzende Urethanderivat der eigentliche Abkömmling des α-Esters ist, und daß das bei 117—118° schmelzende Derivat daraus durch Umlagerung während der Reaktion gebildet wird.

In Phenylisocyanat löst sich der β- viel leichter als der γ-Ester und die Umsetzung verlief schnell, wobei als resultierendes Produkt das höher schmelzende Urethan gewonnen wurde. Indessen kann sie unter nicht festgestellten Bedingungen anders verlaufen, indem noch höherschmelzende Körper entstehen.

Das bei etwa 70° schmelzende Esterpräparat löste sich nach Wislicenus[2]) nur wenig in Phenylisocyanat und hatte nach drei Monaten, wahrscheinlich aus durch freiwillige Umlagerung entstandenem α-Ester, eine sehr kleine Menge des bei 118° schmelzenden Urethans gebildet, während das Isocyanat zum größten Teil unverändert blieb. Wendet man das Reagens im fünf-

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 42 (1905); diese Annalen **363**, 66 (1908).

[2]) Diese Annalen **291**, 201 (1896).

fachen Verhältnis zum γ-Ester an, so geht er beim Schütteln, bedeutend schneller beim Erhitzen auf 35°, in Lösung und die Reaktion ist nach einigen Stunden vollendet. Das entstehende Produkt ist ebenfalls ein Urethanderivat und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem bekannten bei 117—118° schmelzenden Produkte überein, nur daß der Schmelzpunkt etwas höher (122 bis 124°) liegt. Es kann hier eine isomere Modifikation vorliegen, wahrscheinlicher aber wird der Schmelzpunkt des aus den Isomeren gewonnenen Urethans durch geringe Verunreinigung erniedrigt.

Die Eigenschaften des flüssigen Esters und des festen Isomeren liegen so weit auseinander, daß an der Isomerie dieser Körper nicht gezweifelt werden kann; die beiden festen Modifikationen stehen einander allerdings etwas näher, indessen geht aus den in dieser und der folgenden Abhandlung mitgeteilten Tatsachen hervor, daß es sich um isomere und monomere Derivate handelt. Nicht nur weisen die Eigenschaften der drei Isomeren auf Enolstruktur, sondern die Energie- und Affinitätsverhältnisse der Atome in dem entsprechenden Aldoderivat[1]) wären derart, daß dessen Existenzfähigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen äußerst zweifelhaft wäre.[2])

Die Gründe, welche Wislicenus bewogen beim flüssigen und festen Formylphenylessigester Stereomerie auszuschließen, sind seitdem sämtlich hinfällig geworden.[3]) Das Nichtauftreten der Eisenchloridreaktion ist nicht mehr als Beweis gegen die Enolnatur einer Verbindung anzusehen; die isomeren Ester sind saurer Natur und reagieren mit Phenylisocyanat unter Entstehung von Urethanen. Brühl[4]) schloß aus den Resultaten seiner

---

1) Vgl. diese Annalen **363**, 23 (1908).

2) Die vermeintliche neue flüssige Modifikation, die Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 53 (1900), als ein Aldoderivat auffaßte, ist ein Additionsprodukt des α-Esters an Alkohol. Vgl. die folgende Mitteilung.

3) Vgl. hierzu Brühl, Zeitschr. phys. Chem. **34**, 56 (1900).

4) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 60 (1900).

letzten Untersuchung, daß die Ester jedenfalls nicht strukturisomer sein können. Übrigens lieferten die Ergebnisse der anderen physikalischen Untersuchungen keineswegs eindeutige Gründe[1]) zur Stütze der Strukturisomerie, abgesehen davon, daß bis vor kurzem die nach solchen Methoden bei der Untersuchung von Desmotropen gezogenen Schlüsse meistens miteinander in einem solchen Widerspruch standen[2]), daß man ihnen kein besonderes Vertrauen entgegenbringen kann. Selbst der stabilere der festen, sowie der flüssige Formylphenylessigester zeigt eine Labilität gegen physikalische und chemische Kräfte und Fähigkeit zur Isomerisierung, die ungleich größer als die der gewöhnlichen stereomeren Äthylenderivate ist, was vielleicht mit einem größeren Verhältnis von der freien zu der gebundenen *chemischen* Energie in Verbindung steht. Aus dem Verhalten der Isomeren ist zu schließen, daß der chemische Widerstand gegen die wechselseitige Überführung gering ist, und wohl im Zusammenhang damit auch die dabei stattfindenden Änderungen der Entropie. Daß in der Tat der Unterschied im totalen Energiegehalt der Isomeren nur gering ist, geht aus den von Wislicenus[3]) ermittelten, einander sehr naheliegenden Werten der Bildungswärme bei dem flüssigen und dem bei 70° schmelzenden Produkte hervor, da ja letzteres aus einem Gemisch der festen Modifikationen besteht.

Die Existenz der drei Enolformylphenylessigester ist von gleicher Bedeutung für die Frage der Isomeriezahl ungesättigter Merotroper, wie die der zwei isomeren Ketoacetyldibenzoylmethane[4]) für gesättigte Desmotrope; wie jene Verbindung der Strukturtheorie nach nur in einer Form, so sollten diese Körper, der van't Hoffschen Hypothese gemäß, nur in zwei isomeren Formen auf-

[1]) Vgl. Diese Annalen **291**, 157 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3299 (1895).

[2]) Vgl. Diese Annalen **363**, 43 (1908).

[3]) Diese Annalen **291**, 171 (1896).

[4]) Vgl. die erste Abhandlung.

treten können. Man kann allerdings die Frage stellen, ob das Auftreten der drei Formylphenylessigester allein durch die doppelte Kohlenstoffbindung bedingt sei, und nicht, wie bei den Ketoacyldibenzoylmethanen angenommen wurde, auch durch verhinderte Drehung zwischen einfach gebundenen Kohlenstoffatomen, d. i. dem Carbonylkohlenstoff der Carbäthoxylgruppe und dem an Phenyl und Oxymethylen gebundenen Kohlenstoff. In diesem Falle würde von jeder der durch Doppelbindung bedingten Formen noch eine weitere Konfiguration möglich sein, und demnach sollten vier isomere Formen des Formylphenylessigesters existieren können.[1])

Weiter zeigen die bei den Ketoacyldibenzoylmethanen und den Enolformylphenylessigestern beobachteten Tatsachen, daß die Rotationsverhältnisse bei einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen durch den Einfluß gewisser, an diese Atome gebundener Gruppen einander so ähnlich werden können, daß die sonst charakteristischen Unterschiede zwischen den beiden Körperklassen zum Verschwinden kommen können, denn die betreffenden gesättigten und ungesättigten Körper zeigen eine auffallende Ähnlichkeit in ihrem Vermögen, chemische Änderungen durch den Einfluß physikalischer und schwacher, chemischer Kräfte zu erleiden, sowie in der Leichtigkeit der gegenseitigen Isomerisierung.[2])

Experimenteller Teil.

Darstellung der Formylphenylessigester.

Nach der Vorschrift von Wislicenus[3]) wird einem Gemenge von trocknem Äther, Phenylessigester und

---

[1]) Vielleicht stehen die interessanten, von Stobbe und Wilson [diese Annalen **374**, 237 (1910)] entdeckten drei isomeren Benzaldesoxybenzoinderivate in einer ähnlichen Beziehung wie die drei Formylphenylessigester zueinander.

[2]) Es sollen die von Börner (Zentralbl. **1894**, I, 122) untersuchten Formylphenylessigsäuremethylester einer erneuten Untersuchung unterworfen werden.

[3]) Diese Annalen **291**, 164 (1896).

Ameisensäureester Natriumdraht hinzugefügt und die Reaktion durch zeitweises Abkühlen gemäßigt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, der Auszug mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunstenlassen des Solvens im Vakuum erhält man ein Gemisch des flüssigen und festen Isomeren, das durch Absaugen getrennt wird. Um ersteres rein zu erhalten, wird das Rohprodukt in Alkohol gelöst und durch Zusatz von wäßrigem Kupferacetat das Kupferderivat gewonnen, welches aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Salz wird mit Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert, im Vakuum getrocknet und der ölige Rückstand mehrfach im Vakuum destilliert. Der Ester siedet unter teilweiser Zersetzung bei 135^{0} (15 mm). Das feste Rohprodukt[1]) kann in sehr kleinen Mengen unter großem Verlust aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert werden. Vorteilhafter ist es, von reinem α-Ester auszugehen und durch Impfen mit Krystallen ein festes Produkt zu erhalten, ein Verfahren, das bei Zimmertemperatur lange dauert; am besten aber durch Eintragen die Lösung des α-Produktes in eiskalter Natronlauge in verdünnte Schwefelsäure. Der Ester schmilzt bei etwa 70^{0}, indessen ist der Schmelzpunkt nicht scharf, da es sich bei diesem Vorgang nicht um ein einfaches Schmelzen, sondern gleichzeitig um eine teilweise Umwandlung in die flüssige Modifikation handelt. Bei der Wiederholung dieser Darstellung glaubte ich zunächst eine annähernde Trennung der Isomeren nach mehrstündigem Stehen durch Absaugen des durch Schwefelsäure gefällten Gemisches unter Druck zu erzielen; der Niederschlag wurde mit wenig kaltem Äther ausgewaschen und so der feste von dem flüssigen Ester befreit. Auf diese Weise wurden aus 35,5 g Phenylessigester durch Abdunsten des Äthers und Vakuumdestillation des öligen Rückstandes 10,5 g zwischen 134—136^{0} (13 mm) siedenden α-Esters und 6 g festen Esters gewonnen, welcher indessen nicht bei etwa

[1]) Diese Annalen **291**, 168 (1896).

70°, sondern zwischen 92—95° schmolz, obwohl geringe Erweichung schon bei 60° bemerkbar war. Beim zweiten Versuch wurde nach Wislicenus die durch Säure erhaltene Fällung ausgeäthert und nach Verdunsten des Äthers und 5 stündigem Stehen im Vakuum unter Druck filtriert, wobei nicht mit Äther, welcher den festen Ester teilweise auflöst, sondern mit Petroläther ausgewaschen wurde, da in diesem das flüssige Isomere leicht, das feste aber so gut wie nicht löslich ist. Das keine Eisenchloridreaktion zeigende, feste Produkt wurde zweimal aus einem bei etwa 55° siedenden Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther umkrystallisiert, wovon der Ester etwa 70—80 Tle. zum Lösen braucht. Es konnte dabei auch nach mehrminutenlangem Sieden in der Mutterlauge kein α-Ester nachgewiesen werden. Bei drei aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Proben war geringe Erweichung schon bei etwa 50° zu bemerken und bei langsamem Erhitzen (15 Minuten) schmolzen sie zwischen 65—73°. Die ursprüngliche Substanz schmolz in 5 Minuten bei 70—73°, die Proben nach ein- und zweimaligem Umkrystallisieren waren bei 71° bzw. 72° geschmolzen, doch waren die Schmelzpunkte weniger scharf als der der Muttersubstanz.

Auf Grund dieser Versuche mußte es für wahrscheinlich gehalten werden, daß das bei etwa 70° schmelzende Präparat durch die Behandlung des Rohproduktes mit Äther entsteht, was durch die folgenden Versuche, bei denen jedesmal 30 g Phenylessigester zur Anwendung kamen, bestätigt wurde. Nach 18 stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug filtriert und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Die Niederschläge erstarrten alsbald zum großen Teil und schmolzen nach dem Filtrieren unter Druck, längerem Auswaschen mit Wasser, dann mit Petroläther und Trocknen im Vakuum bei 94—96°, bzw. 93—95° Die Filtrate lieferten durch Ausziehen mit Äther, Reinigen durch das Cu-Salz und Fraktionieren

im Vakuum je 8 und 9 g flüssigen Esters. Allein es konnte hierbei noch infolge einer unbekannten Ursache ein niedriger schmelzendes Präparat entstehen, denn es wurden bei späteren Darstellungen, obwohl häufig Produkte vom Schmelzpunkte über 90° entstanden, doch manchmal Präparate erhalten, die zwischen 73 und 85° schmolzen. Weitere Versuche zeigten, daß der Schmelzpunkt von der Zeit abhängig ist, die die alkalische Lösung vor dem Ansäuern sich selbst überlassen wird, und daß man die bei etwa 100° schmelzende Modifikation am besten dadurch erhält, daß man durch den kalt gehaltenen wäßrigen Auszug zunächst so lange Luft durchsaugt, bis der Äther größtenteils entfernt ist, die Lösung im Eisschrank 3—4 Stunden sich selbst überläßt und dann nach und nach unter Abkühlung Schwefelsäure von etwa 1,36 spez. Gew. hinzusetzt. Nach einigen Stunden wird unter Druck abfiltriert, der Niederschlag sehr reichlich mit Wasser ausgewaschen, da er hartnäckig Spuren von Schwefelsäure zurückbehält, gut absaugt und dann mehrmals mit Petroläther ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man ein Produkt, das nach dem Trocknen im Vakuum über flüssigem Paraffin und Phosphorpentoxyd bei der Mehrzahl der Versuche zwischen 95—100° schmilzt und der γ-Ester genannt werden soll. Nach Wislicenus[1]) fällt bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure in die wäßrig-alkoholische Lösung des flüssigen oder des festen Formylphenylessigesters der ölige α-Ester aus, es mischen sich aber nach sehr langem Einleiten wenige Krystalle des festen Esters bei, die bei längerem Stehen eine langsame Umwandlung des gefällten flüssigen Esters bewirken. Kühlt man den bei der Darstellung erhaltenen wäßrig-alkalischen Auszug ab, fügt dann Eisstücke hinzu und leitet unter fortwährender äußerer Abkühlung einen raschen Kohlensäurestrom hindurch, so scheidet sich, nachdem das Carbonat größten-

[1]) Diese Annalen **291**, 207 (1896).

teils in Bicarbonat übergeführt worden ist, der flüssige Ester aus, der aber meistens nach kurzem Stehen fest zu werden anfängt und nach 4—5 stündigem Durchleiten sich zu so harten Klumpen geballt hat, daß die Substanz unter der Flüssigkeit pulverisiert werden kann. Für den Fall, daß die Masse nach dieser Zeit noch weich ist, läßt man dieselbe im Eisschrank bis zum völligen Festwerden stehen. Der etwas rosa gefärbte Niederschlag wird gepulvert, unter Druck abfiltriert und dann so lange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe keinen Rückstand beim Glühen hinterläßt. Er wird dann gut abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die rötliche Farbe kann durch Auskochen der getrockneten Substanz mit niedrig siedendem Petroläther (30—35°) entfernt werden, doch ist die Menge dieses Farbstoffes nur äußerst gering, so daß diese Behandlung für die meisten Versuche überflüssig ist. Aus 35,5 g Phenylessigester bekommt man in der Regel 24 bis 25 g Ester. Die bei den verschiedenen Darstellungen gewonnenen Produkte zeigten keinen konstanten Schmelzpunkt, dieser schwankte im allgemeinen zwischen 44 und 50°, obwohl in einigen Fällen höher schmelzende Präparate (zwischen 50 und 60°) erhalten werden. Wie aus den unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht, handelt es sich um ein Gemisch der γ- mit einer neuen, bei etwa 40° schmelzenden Modifikation des Formylphenylessigesters. Versetzt man das alkalische Filtrat vom β-Derivat mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man in nur verhältnismäßig geringer Menge eine ölige Ausscheidung, die hauptsächlich aus einer in Carbonat unlöslichen Substanz besteht; bei der Destillation im Vakuum erleidet sie starke Zersetzung. Da dieses Öl mit Petroläther mischbar ist, so wird es bei der Darstellung des γ-Esters beim Auswaschen entfernt.

Zur Darstellung von reinem flüssigem Ester löst man nach Wislicenus[1]) die nach dem Abdestillieren des

[1]) Diese Annalen **291**, 165 (1896).

Äthers erhaltene Masse in der 10fachen Menge Alkohol auf, fällt mit Kupferacetat, zersetzt die Kupferverbindung mit Schwefelsäure und zieht das Gemisch mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges wird der ölige Rückstand im Vakuum destilliert, wobei etwa $^1/_4$ der Substanz verloren geht. Nach mehrfacher Vakuumdestillation erhält man die flüssige, bei 135° (15 mm) siedende Modifikation ganz rein. Meiner Erfahrung nach fängt das Öl bei 122° (9 mm, korr.) zu sieden an und geht in der Hauptmenge zwischen 125—130° über, wobei der zurückbleibende Teil, welcher bedeutend höher zu sieden scheint, sich stark zu zersetzen anfängt. Fraktioniert man den Hauptanteil abermals, so erhält man etwas zwischen 122—125 siedendes Produkt, während der größte Teil zwischen 125—127° (9 mm) übergeht, auch hier bleibt wieder etwas hochsiedendes, zersetztes Öl im Kolben zurück.

Nach dieser umständlichen und verlustreichen Darstellung gelang es mir nie, einen von gelöstem festem völlig freien flüssigen Ester zu gewinnen, trotzdem das Produkt wiederholt im Vakuum destilliert wurde. Weit einfacher und mit viel besserer Ausbeute geht man von dem erwähnten, im Vakuum scharf getrockneten Kohlensäureniederschlag aus. Man wendet vorteilhaft Mengen von 10—15 g an. Unter 16 mm fängt das Öl bei 136° an überzugehen, und siedet im Hauptteil zwischen 138 bis 139° (korr.), welch letzterer bei abermaliger Destillation zum größten Teil bei gleicher Temperatur übergeht. Erst bei etwa 141° zeigt sich Zersetzung und es bleibt eine kleine Menge eines rötlichgelben Öls zurück, eine Erscheinung, die in geringerem Maße bei erneuter Fraktionierung des Produktes eintritt. Eine Modifikation dieser Darstellungsweise besteht darin, daß man vor der Behandlung mit Kohlensäure die wäßrig-alkalische Lösung mit Ligroin (70—80°) übergießt und während des Einleitens die Flüssigkeit in Bewegung hält. Bis gegen Ende der Operation scheidet sich bei den meisten Ver-

suchen nur Öl aus, das von dem Ligroin gelöst wird; die wäßrige Lösung enthält meistens verhältnismäßig wenig vom festen Ester. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum zweimal fraktioniert. Aus 14 g Rohprodukt wurden 9 g zwischen 125—126° (9 mm) siedenden α-Esters gewonnen. Zum Nachweis von in flüssigem gelöstem festem Ester versetzt man eine Probe mit der fünffachen Menge Petroläther und bei Anwesenheit von festem Ester scheidet sich dieser durch Kratzen mit einem Glasstab fast augenblicklich aus. Der nach Wislicenus dargestellte α-Ester gab stets diese Probe, nicht aber die nach den obigen Methoden dargestellten Produkte.

Die Darstellung des β-Esters bietet Schwierigkeiten und es ist nicht gelungen, die Bedingungen genau festzustellen, um ein einheitliches Produkt stets zu gewinnen. Der beste Erfolg wurde nach folgender Vorschrift erhalten: 0,5 g des festen Esters werden in einem Überschuß kalter Kalilauge unter Eiskühlung gelöst und sofort ein rascher Strom Kohlensäure durch die Lösung geleitet. Es scheidet sich zunächst ein Öl aus, welches nach einigen Stunden im Eisschrank fest wird. Der schwach rosa gefärbte Niederschlag wird unter Druck abfiltriert, sehr reichlich mit Wasser ausgewaschen, gut abgesaugt, mehrmals mit Petroläther behandelt und dann im Vakuum über flüssigem Paraffin und Phosphorpentoxyd getrocknet. Es wurde beobachtet, daß durch geringen Zusatz einer konzentrierten Lösung von Natrumbicarbonat der Übergang des Öls in den festen Niederschlag beschleunigt wird. Auf diese Weise bereitet, schmolz das Produkt meistens bei 40—41°, manchmal aber trat völliges Schmelzen erst bei etwa 45° ein. Merkwürdigerweise gelang es nicht reinen β-Ester darzustellen, wenn man das α-Derivat der gleichen Behandlung unterwarf; die dabei gewonnenen Präparate schmolzen nie unter 45°.

Um reinen γ-Ester darzustellen, kann man das α-Derivat, oder die oben erwähnte, aus dem wäßrig-

alkalischen Auszug durch Kohlensäure erhaltene Fällung als Ausgangsmaterial benutzen. Die kalt bereitete alkalische Lösung *muß aber unter äußerer Eiskühlung etwa anderthalb Stunden sich selbst überlassen werden,* und erst dann unter Umrühren in einen großen Überschuß Schwefelsäure (Vol.-Gew. etwa 1,36), oder die Säure in die alkalische Lösung eingegossen werden. In beiden Fällen erstarrt das Öl fast momentan und vollständig, indessen wird nach dem letzten Verfahren ein weniger fein krystallisierter Niederschlag erhalten, welcher daher besser ausgewaschen werden kann. Nach einigen Stunden im Eisschrank und nach sehr reichlichem Auswaschen mit Wasser, Absaugen und mehrmaligem Nachwaschen mit Petroläther wird das Präparat im Vakuum über Phosphorpentoxyd und flüssigem Paraffin getrocknet, wobei das Gefäß *in den Eisschrank* gestellt wird. Die auf diese Weise dargestellten Präparate des γ-Esters schmolzen immer über 90° und sehr häufig zwischen 99—100°.

Eigenschaften der isomeren Formylphenylessigester.

α-Ester (flüssig).

Der bei 9 mm Druck zwischen 125—126° siedende Ester kann, selbst unter 2 mm Druck, nicht völlig ohne Zersetzung umdestilliert werden, sondern es findet stets eine geringe Bildung eines höher siedenden, öligen Körpers statt. Nach Wislicenus[1]) lassen sich reine Präparate beliebig lange in zugeschmolzenen, reinen Glasröhren aufbewahren und dasselbe Verhalten zeigen teilweise erstarrte Proben nach einstündigem Erhitzen auf 70—80°. Doch erzielt man auf letzterem Wege nicht einen völlig homogenen α-Ester, denn auch dieses Präparat liefert, wenn auch nur in geringer Menge, Krystalle nach dem Auflösen in Petroläther. Auch Proben, die 2 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden,

---

[1]) Diese Annalen **291**, 166 (1896).

zeigten das gleiche Verhalten, und es gelang erst durch Erhitzen auf 120° ein Präparat darzustellen, das keine Fällung mehr mit Petroläther zeigte. Man erhält ebenfalls ein solches homogenes Produkt durch zweimalige Vakuumdestillation der bei der Bereitung des Formylphenylessigesters durch Kohlensäure erhaltenen Fällung. Dieses Produkt läßt sich nicht, selbst nicht im zugeschmolzenen Rohre, lange aufbewahren, und nach mehreren Tagen zeigten die Präparate wieder die Petrolätherprobe auf festen Ester, und zwar ohne Unterschied, ob sie im Licht oder im Dunkeln oder in verschiedenartigen Gläsern aufbewahrt werden. Die Umwandlung von flüssigem in festen Ester bedarf nach Wislicenus[1]) eines Anstoßes, wie das Einsäen eines Kryställchens des festen Esters oder die Kontaktwirkung von Glas, das nicht mit Säuren behandelt war, wobei das bei etwa 70° schmelzende Esterpräparat entsteht. Nach meinen Erfahrungen bleiben frischbereitete, die Petrolätherprobe nicht zeigende Proben des flüssigen Esters, welche in zugeschmolzenen, sorgfältig gereinigten, auch mit Chromsäuremischung und Dampf behandelten Glasröhren eingeschmolzen sind, in der Mehrzahl der Fälle mehrere Wochen bei Zimmertemperatur völlig flüssig, doch bei einigen Versuchen schieden sich Krystalle schon nach einigen Tagen aus, und in einer Woche waren diese Präparate zum größten Teile erstarrt. Die Produkte schmolzen zwischen 68° und 73°. Bedeutend schneller findet die Umwandlung bei niedrigerer Temperatur statt; bei 0° fängt sie meistens schon nach einem Tage an, und in einem, bei — 10° ausgeführten Versuch war sie schon nach etwa 10 Stunden[2]) bemerkbar. Bei den Versuchen über den Einfluß der festen Ester auf die Umwandlung wurde zu Proben von frischbereitetem, homogenem α-Ester ein Kryställchen des festen Esters zugesetzt und die Gemische in, eben-

[1]) Diese Annalen **291**, 166 (1896).

[2]) Vgl. Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2744 (1911). J. Mayer, ebenda **44**, 2966 (1911).

A.

Zeit	α-Ester		α- und β-Ester		α- und fester Ester (56°)		α- und γ-Ester	
	0°	etwa 15°	0°	etwa 15°	0°	etwa 15°	0°	etwa 15°
1 Tag	Spur[1])	flüssig	—	—	10 Proz.	Spur	50 Proz.	25 Proz.
4 Tage	20 Proz.	7 Proz.	75 Proz	25 Proz.	50 Proz.	10 Proz.	90 Proz.	70 Proz.
6 Tage	75 Proz.	2 Proz.	90 Proz.	50 Proz.	75 Proz.	15 Proz	95 Proz.	95 Proz.
Schmelzp. des gebild. Esters	(50°) 60—70° (5 Min.)	—	(77°) 79—81° (7 Min.)	(70°) 72—74° (5 Min.)	(70°) 72—74° (6 Min.)	—	(80°) 81—82° (6 Min.)	(80°) 80—82° (6 Min.)

B.

Zeit	α-Ester		α- und fester Ester		α- und γ-Ester			
	0°	etwa 15°	0°	etwa 15°	0°	etwa 15°		
1 Tag	5 Proz.	flüssig	20 Proz.	Spur	30 Proz.	Spur	—	—
2 Tage	50 Proz.	Spur	90 Proz.	Spur	80 Proz.	5 Proz.	—	—
7 Tage	90 Proz.	50 Proz.	—	10 Proz.	—	10 Proz.	—	—
10 Tage	—	70 Proz.	—	75 Proz.	—	50 Proz.	—	—
Schmelzp. des gebild. Esters	(72°) 74—76° (3 Min.)	—	(65°) 67—69° (3 Min.)	—	(75°) 78—80° (4 Min.)	—	—	—

[1]) Die Prozent-Zahlen in diesen Tabellen stellen nur annähernde Werte dar.

falls mit Säure, gereinigte Glasröhren eingeschmolzen. Es wurden stets zwei Versuche ausgeführt, wobei der eine bei 0°, der andere bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen auf S. 257 gegeben, wobei die unter A gleichzeitig und mit demselben Präparat des flüssigen Esters, während die unter B zu gleicher Zeit, aber mit einem anderen Esterpräparat, ausgeführt wurden.

Bei diesen Versuchen fand nie Auflösung der eingesäten Kryställchen statt. Es ist ersichtlich, daß die Umwandlung des flüssigen Esters durch Impfen mit dem festen Isomeren bedeutend beschleunigt wurde und daß sie bei der Mehrzahl der Versuche viel rascher bei 0° als bei 15° vor sich ging. Ferner, daß der β- bei dieser Änderung träger wirkt als der γ-Ester und daß der Schmelzpunkt des gebildeten festen Produkts bei der Anwendung des höher schmelzenden Derivats stets etwas höher ausfiel, d. i. dessen Prozentgehalt an γ-Ester erhöht wurde.

Nach Wislicenus löst sich der α-Ester langsam und unvollkommen in Natriumcarbonatlösung auf, und da der feste Ester leicht aufgenommen wird, glaubte er dem letzteren deshalb eine stärkere Acidität zusprechen zu dürfen. Bei meinen Versuchen wurden kleine Mengen von flüssigem und festem Ester (Schmelzpunkte: 96—98° sowie 70—80°) in gleicher Quantität mit Carbonatlösung von 2, 5, 10 und 20 Proz. Gehalt in beträchtlichem Überschuß geschüttelt. In keinem Falle konnte hierbei ein Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit beobachtet werden, denn beide Ester lösten sich beim tüchtigen Schütteln fast sofort auf. Läßt man den flüssigen Ester offen an der Luft stehen, so findet allmählich eine Zersetzung statt. 12 g des Esters wurden in einer bedeckten Krystallisierschale in einem von Chemikalien freien Raum 6 Wochen lang sich selbst überlassen. Das Gemisch wurde nun mit 5 prozentiger Natronlauge ausgezogen, der Auszug von

etwas neutralem Produkt durch Filtration befreit und unter Abkühlung mit Kohlensäure behandelt. Durch Ausäthern wurden 1,8 g Öl erhalten, und die wäßrige Lösung lieferte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern bei der fraktionierten Destillation 5 g eines bei 130—134° (17,5 mm) siedenden, gelben Öles, das beim Reiben mit dem Glasstab größtenteils erstarrte. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller und zweimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmolz der Körper bei (61°) 64—67°; beim Abkühlen erstarrte die Probe und zeigte nun den gleichen Schmelzpunkt.

0,2254 g gaben 0,5258 CO_2 und 0,0821 H_2O,[1])
entsprechend 63,6 Proz. C und 4,0 H.

Die Verbindung gibt die Eisenchloridreaktion nicht und stellt kleine, weiße, prismatische Nadeln dar, die leicht löslich in Benzol, Essigsäure, Chloroform, Alkohol, viel weniger löslich dagegen in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther sind.

β-Ester (etwa 40°).

Wie oben beschrieben worden ist, wird ein Gemisch dieser und der γ-Modifikation beim Durchleiten von CO_2 durch den bei der Darstellung erhaltenen wäßrigen, alkalischen Auszug gewonnen. Im Anschluß daran sind einige Versuche mitzuteilen, die die Feststellung der Verhältnisse zum Ziele hatten, welche zur Darstellung eines einheitlichen β-Esters notwendig sind.

Löst man den flüssigen Ester in einem Überschuß eiskalter, 5 prozentiger Kalilauge und leitet man unter guter Abkühlung *sofort* einen sehr raschen Strom Kohlensäure durch die Lösung, so scheidet sich ein mehr oder weniger schnell erstarrendes Öl aus. So erhaltene Präparate stellten nie einheitlichen β-Ester dar, sondern schmolzen zwischen

[1]) Von der Berechnung einer Formel wird abgesehen, da die Zersetzung ziemlich kompliziert zu verlaufen scheint und kein hinreichendes analytisches Material vorliegt, um daraus einen sicheren Schluß ziehen zu können.

45° und 57°. Es gelang in der Tat nicht den reinen β- aus dem α-Ester zu gewinnen, auch dann nicht, wenn man die Substanz in geringer Menge zum Versuche anwandte. Es ergab sich auch, daß der Schmelzpunkt des Estergemisches durch Aufbewahren der kalt gehaltenen, alkalischen Lösungen vor der weiteren Bearbeitung eine Erhöhung erfährt. So wurde bei einem Versuche nach kurzem Stehen ein bei 55—57°, nach 45 Minuten ein bei 74—76°, und nach $1^1/_2$ Stunden ein bei 84—86° schmelzendes Präparat erhalten. Längeres Stehen der Lösung führte zu keinem Resultate, da der Ester dabei eine teilweise Zersetzung erfuhr.

Auch bei der Umwandlung von γ- in β-Ester zeigt es sich, daß das Aufbewahren der alkalischen Lösung vor der Behandlung mit Kohlensäure einen großen Einfluß auf den Schmelzpunkt des Präparats ausübt. Bei einem Versuch wurde reiner γ-Ester angewandt und in die Hälfte der alkalischen Lösung möglichst rasch Kohlensäure eingeleitet, wobei ein bei (40°) 41—42° (3 Min.) schmelzendes Präparat gewonnen wurde. Die zweite Hälfte wurde erst nach $1^1/_2$ Stunden verarbeitet, und das Produkt schmolz bei (94°) 96—98°, d. h., es wurde fast reiner γ-Ester zurückerhalten. Nur bei diesem Versuche aber wurde auf diese Weise ein so hoch schmelzendes Produkt gewonnen; nach $1^1/_2$ stündigem Stehen der Lösung schmolzen die Präparate meistens zwischen 70 und 90°. Aus diesen Verhältnissen ersieht man, warum aus dem bei der Darstellung des Esters erhaltenen alkalischen Auszugs nie ein einheitlicher β-Ester gewonnen wird, da auch bei möglichst raschem Arbeiten die Lösung zu lange stehen muß. Merkwürdigerweise aber liefert diese alkalische Lösung ein niedriger schmelzendes Präparat, als wenn man den γ-Ester in Kalilauge löst, und die Lösung die gleiche Zeit vor der Verarbeitung aufbewahrt. Zur Darstellung von β- ist es nicht notwendig, von reinem γ-Ester auszugehen, sondern es werden auch einheitliche Präparate aus Gemischen erhalten,

die zwischen 50° und 90° schmelzen; die Hauptbedingung bei allen Versuchen liegt in einer möglichst raschen Behandlung des Gemisches nach der Auflösung in Kalilauge mit einem kräftigen Kohlensäurestrom und der Anwendung nur kleiner Mengen Substanz. Es seien drei von den zahlreichen Versuchen beschrieben:

I. 0,5 g eines bei 68° schmelzenden Gemisches wurden in 10 ccm 5 prozentiger eiskalter Kalilauge gelöst, die Lösung auf 60 ccm verdünnt und unter guter Abkühlung sofort mit Kohlensäure behandelt. Nach einstündigem Durchleiten wurde die aus viel Öl und wenigen Krystallen bestehende Fällung 3 Stunden in den Eisschrank gestellt und der nun fast völlig feste Niederschlag wie oben angegeben weiter verarbeitet. Schmelzp.: (39°) 40—42° (3 Min.).

II. 2,0 g bei 73° schmelzender Ester wurden in 25 ccm Lauge gelöst, die Lösung auf 150 ccm verdünnt und dann wie im Versuch I weiter verarbeitet. Schmelzpunkt: (56°) 58—68° (6 Min.).

III. 0,5 g fester Ester wurden wie im Versuch I behandelt, nur daß Kohlensäure erst nach 5 Minuten langem Stehen der Lösung hindurchgeleitet wurde. Schmelzpunkt: (52°) 54—56° (3 Min.).

Wegen der leichten Überführbarkeit des β-Esters in die flüssige Modifikation ist es nicht möglich gewesen, den Körper umzukrystallisieren. In den meisten Lösungsmitteln ist er in der Kälte wenig löslich[1]), viel leichter bei gelindem Erwärmen, wobei aber die Umwandlung in den α-Ester vor sich geht. So z. B. wurde der β-Ester in einer Anzahl der gewöhnlichen auf 40° erwärmten Solvenzien gelöst, die Lösungen sofort abgekühlt und dann im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet, wobei nur der flüssige Ester erhalten wurde. Krystallisationsversuche durch Auflösen in kaltem Äther und Benzol und Fällen der Lösungen mit Petroläther schlugen

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung.

ebenfalls fehl, da, neben geringen Mengen eines höher schmelzenden Produktes, nur α-Ester gewonnen wurde.

Keines der Präparate war in gutem Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz zu bringen, es fand auch nach längerem Stehen ein geringer Gewichtsverlust statt. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich durch den langsamen Übergang des β-Esters in die flüssige Modifikation bedingt, die sich im Vakuum verflüchtigt.

I. 0,2255 g, aus dem wäßrig-alkalischen Auszug erhaltenes, bei 48—51° schmelzendes Präparat gaben 0,5674 CO_2 und 0,1256 H_2O.
II. 0,1573 g gaben 0,3985 CO_2 und 0,0916 H_2O.
III. 0,1378 g „ 0,3458 CO_2 „ 0,0799 H_2O.
IV. 0,1627 g „ 0,4102 CO_2 „ 0,0919 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef. I	II	III	IV
C	68,7	68,6	69,1	68,4	68,7
H	6,2	6,2	6,5	6,3	6,3

Der durch Kohlensäure gefällte β-Ester bildet eine undeutlich krystallinische Masse, die in reinem Zustande eine schwach grünliche Farbenreaktion mit alkoholischem Eisenchlorid gibt, beim Stehen der Lösung tritt die blauviolette Reaktion der α-Form auf. Proben des β-Esters gaben allerdings manchmal eine schwach violette Eisenchloridfärbung, die aber nach dem Auswaschen mit Petroläther nicht mehr auftrat.

Die so umlagerungsfähige Substanz wird am besten in sorgfältig gereinigten, mit Säure ausgekochten, zugeschmolzenen Glasröhren bei 0° aufbewahrt, unter welchen Bedingungen man das Präparat meistens ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunktes einige Wochen lang aufbewahren kann, obwohl in einigen Fällen eine bedeutende Erhöhung desselben sich einstellte. Einige Präparate ließen sich bei 0° auch in gut zugepfropften, gereinigten Röhren ohne Änderung aufbewahren; bei den meisten dieser Versuche dagegen fand rasche Erhöhung des Schmelzpunktes auf etwa 70° statt und, bei weiterem

Stehen, Bildung von α-Ester und nebenbei auch von Zersetzungsprodukten. Der Schmelzpunkt des β-Esters ist kein scharfer und ist von der Dauer der Bestimmung abhängig; ein gutes Produkt schmolz bei (39°) 40—41°, wobei die Bestimmung von der Anfangstemperatur (14°) bis zum Schmelzen 4 Minuten in Anspruch nahm. Der reine Ester ist bei 0° bedeutend beständiger als eine zwischen 45—50° schmelzende Mischung der beiden festen Formen; bei Zimmertemperatur lassen sich aber alle diese Präparate selbst in kleiner Menge nur auf kurze Zeit und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren; nach einem halben Tage findet gewöhnlich eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 10—20°, dann Bildung des α-Esters statt, und nach einigen Tagen ist der scharfe Geruch der Zersetzungsprodukte bemerkbar. 10 g zwischen 45—47° schmelzender Ester wurden in einer Krystallisierschale in einem chemikalienfreien Zimmer aufbewahrt. Schon nach 2 Tagen zeigte sich eine bedeutende Erweichung, nach 5 Tagen war ziemlich viel Öl vorhanden und das Gemisch besaß einen stechenden Geruch. Nach 9 Tagen war es ganz flüssig, und als es nach einem Monat verarbeitet wurde, gab es nur eine schwache Eisenchloridreaktion auf α-Ester. Während des Aufbewahrens nahm die Probe langsam aber stetig an Gewicht ab und verlor dabei etwa 0,3 g. Das Produkt wurde mit eiskalter Kalilauge ausgeschüttelt und ausgeäthert, wobei 1,2 g neutrales Öl erhalten wurde. Die wäßrige Lösung, mit Kohlensäure gefällt und nochmals ausgeäthert, gab 1,1 g Öl. Durch Zusatz von H_2SO_4 zur wäßrigen Lösung und Ausäthern wurde die Hauptmenge als dickes Öl gewonnen, das beim Stehen größtenteils erstarrte. Nach dem Absaugen auf einem Tonteller schmolz die krystallinische Substanz bei 58—64° (Erweichung bei 40°), nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 62—65°. Dieser Körper scheint also identisch mit dem oben beschriebenen, bei der Zersetzung des α-Esters erhaltenen zu sein, und es ist demnach

wahrscheinlich, daß die Zersetzung des β- durch vorausgehende Bildung des α-Esters geschieht.

γ-Ester.

Der bei der Darstellung gewonnene Ester läßt sich aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisieren, am besten in kleinen Mengen aus warmem Benzol, wobei nur wenig in die flüssige Form übergeht, zu dessen Entfernung der Niederschlag gut mit Petroläther ausgewaschen wird.

I. Das bei der Darstellung erhaltene, bei 95—97° schmelzende Präparat:
0,1298 g gaben 0,3275 CO_2 und 0,0763 H_2O.

II. Dasselbe aus Benzol umkrystallisiert, vom Schmelzpunkt 97—99°:
0,1233 g gaben 0,3110 CO_2 und 0,0712 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	68,7	68,8	68,8
H	6,2	6,5	6,4

Aus Benzol erhält man den γ-Ester in Blättchen, meistens mit geraden, nur manchmal mit abgerundeten Ecken. Der Schmelzpunkt liegt in der Nähe von 100° und ist schärfer als der des β-Derivats, obwohl bedeutend unter dem Schmelzpunkt Erweichung stattfinden kann.

Diese Erscheinung ist wahrscheinlich dem teilweisen Übergang in das α-Derivat zuzuschreiben und ist deshalb von der Zeit des Erhitzens abhängig. Der γ-Ester kann auch aus der β-Modifikation, sowie aus Gemischen der β- und γ-Formen durch Auflösen in kalter Kalilauge und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure gewonnen werden, um aber ein einheitliches Produkt zu erhalten, muß *die alkalische Lösung unter äußerer Abkühlung mindestens 1 Stunde vor der weiteren Verarbeitung stehen gelassen werden.* So z. B. wurde bei einer Darstellung aus dem β-Derivat die eine Hälfte der alkalischen Lösung sofort mit Säure behandelt, die zweite Hälfte erst nach einer Stunde. Im

ersten Falle schmolz das Produkt bei (60°) 63—65° (3 Min.), im zweiten bei (90°) 97—98° (5 Min.).

Im Eisschrank und in gereinigten, zugeschmolzenen Röhren kann der γ-Ester mehrere Wochen lang ohne Änderung des Schmelzpunktes aufbewahrt werden, obwohl er in einigen Fällen auf 75—80° sank. Bei Zimmertemperatur ist der Körper weit weniger beständig, trotzdem bleibt er in sehr geringer Menge im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen monatelang unverändert. In größeren Quantitäten sinkt der Schmelzpunkt schon nach 1—2 Tagen und nach etwa einer Woche tritt Ölbildung und der scharfe Geruch der Zersetzungsprodukte auf. Nach den vorliegenden Beobachtungen scheint der Übergang von β- und γ-Ester bei Zimmertemperatur in die flüssige Modifikation durch die vorhergehende Bildung des bei etwa 70° schmelzenden Gemisches hindurchzugehen. Gegen Wärme ist der γ- viel beständiger als der β-Ester. Letzterer Körper wird auch in kleiner Menge durch Schmelzen und sofortige Abkühlung so weitgehend in die flüssige Form verwandelt, daß die Gegenwart festen Esters nur durch die Petrolätherprobe nachgewiesen werden kann. Der γ-Ester, in Schmelzröhrchen geschmolzen, läßt sich mehrmals mehr oder weniger vollständig im festen Zustande durch sofortiges Abkühlen und Reiben mit einem Stäbchen erhalten, und das nach wiederholter Destillation im Vakuum erhaltene Produkt gibt noch eine starke Petrolätherprobe. Gegen alkoholische Eisenchloridlösung verhält sich der γ- wie der β-Ester, d. h. es tritt zunächst eine sehr schwach grünliche, dann die blau-violette, durch die Entstehung der α-Form veranlaßte Farbe auf. Nach einigen, zu gleicher Zeit angestellten Versuchen tritt die violette Farbe etwas schneller beim β- als beim γ-Ester auf.

Nach Wislicenus[1]) verändert sich der feste Ester (Schmelzp. 70°) beim Aufbewahren an der Luft, indem,

[1]) Diese Annalen **291**, 169 (1896).

vermutlich durch Oxydation und andere Prozesse, allmählich Verflüssigung stattfindet. hierbei soll zumeist α-Ester gebildet werden. Eine Probe des γ-Esters wurde in einem chemikalienfreien Raum sich selbst überlassen. Nach 4—5 Tagen begann die Masse zu erweichen und nach 10 Tagen war sie verflüssigt. Nach 6 Wochen gab die Flüssigkeit mit Eisenchlorid eine schwache Probe auf α-Ester. Sie wurde nun im Vakuum fraktioniert; zwischen 136—144° (19 mm) ging dabei nur wenig über und es siedete der Hauptteil zwischen 144—147°, dabei blieb etwas von einer sehr dicken Flüssigkeit im Kolben zurück, die beim weiteren Erhitzen sich zersetzte. Durch dreimaliges Fraktionieren des Hauptteils wurde eine konstant bei 143,5—144,5° (19 mm) siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeit gewonnen, die sich in Natriumcarbonat und Alkalien mit gelber Farbe auflöste. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung scheidet das Öl wieder aus. Doch muß es sich hier um eine ziemlich stark saure Substanz handeln, da sie durch Kohlensäure oder Essigsäure nicht gefällt wird.

0,2258 g gaben 0,5520 CO_2 und 0,1135 H_2O.

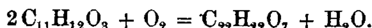
	Ber. für $C_{22}H_{22}O_7$	Gef.
C	66,3	66,6
H	5,5	5,6

Die in dem obigen Versuch erhaltene, zwischen 140—145° siedende Flüssigkeit (19 mm) wurde längere Zeit mit 10 prozentiger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, worin nur wenig in Lösung ging, die gelbliche Farbe des Öls aber fast völlig verschwand. Das Gemisch wurde ausgeäthert, der Auszug getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers zweimal im Vakuum fraktioniert, wobei ein bei 142—143° (18 mm) konstant siedendes, schwach gelbliches Öl gewonnen wurde.

0,1747 g gaben 0,4284 CO_2 und 0,0920 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_7$	Gef.
C	66,3	66,8
H	5,5	5,8

Dieser Körper, welcher jedenfalls das Hauptprodukt der Zersetzung darstellt, bildet sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



$$2 C_{11}H_{12}O_3 + O_2 = C_{22}H_{22}O_7 + H_2O.$$

Verhalten der isomeren Formylphenylessigester gegen Alkylamine.

Bei den Versuchen wurden 0,1 g des Esters mit der Base in äquimolekularem Verhältnis zusammengebracht, die Reaktion in der früher beschriebenen Weise ausgeführt[1]) und die entstehenden Produkte untersucht. Bei den Versuchen in Petroläther (45°) kam 0,3 g desselben zur Anwendung.

α-Ester.

Die Lösung des Esters in Toluol wurde auf −15° abgekühlt und eine Lösung von Trimethylamin in Benzol hinzugefügt. Beim Zusatz von Ligroin fiel ein halbfester Niederschlag aus, welcher nach dem Abgießen der Mutterlauge viermal mit Ligroin ausgewaschen und 10 Minuten lang in gutem Vakuum über flüssiges Paraffin und Phosphorpentoxyd gestellt wurde. Zusatz von Kalilauge gab Trimethylamin erst beim Erwärmen, und beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure bildete sich eine weiße, bei 50° schmelzende Substanz, die vermutlich ein Gemisch der festen Ester war. In ganz ähnlicher Weise verlief die Reaktion in ätherischer Lösung, aus dem öligen Reaktionsprodukt wurde dabei mit Salzsäure ebenfalls ein bei 50° schmelzendes Produkt gewonnen.

Eine Lösung des Esters in Ligroin wurde auf −15° abgekühlt und mit Triäthylamin im Überschuß versetzt Es bildete sich sofort ein dickes, klares Öl, das nach dem Auswaschen mit Ligroin in einem kaltgehaltenen Vakuumexsiccator zu weißen, bei 56—58° schmelzenden Krystallen erstarrte. Diese gaben beim Erwärmen mit

[1]) Michael und Smith, diese Annalen **363**, 46 (1909).

Kalilauge leicht die Base frei und lieferten mit kalter verdünnter Salzsäure ein bei 80—83° schmelzendes Produkt.

Beim Zusatz der Base zu 0,1 g des Esters ohne Lösungsmittel erhöhte sich die Temperatur des Gemisches um 15° und es entstand ein dickes, rötliches Öl, das nach der Reinigung reichlich Triäthylamin beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelte. Tripropylamin verhielt sich analog, dagegen blieb Triisobutylamin ohne Wirkung auf den Ester. Die Temperatur der Lösung von 0,1 g Ester in 0,3 g Petroläther stieg um 18° beim beim Zusatz von Diisobutylamin. Es bildete sich dabei eine krystallinische, bei 45—48° schmelzende Substanz, die sich recht stabil verhielt und die Base erst beim Erhitzen mit Kalilauge freigab.

β-Ester (Schmelzp. 44—46°).[1])

Beim Zusatz von Triäthylamin zum Ester erwärmte sich das Gemisch unter Bildung eines gelblichen Öles, welches sich im Exsiccator nur langsam zersetzte, aber beim Erwärmen mit Kalilauge reichlich die Base abgab. Bei dem mit 0,1 g Ester in 0,3 g Petroläther unternommenen Versuche stieg die Temperatur beim Zusatz von Triäthylamin um 10°. Primäres Isobutyl- und Isoamylamin sowie sekundäres Isobutylamin verbinden sich mit dem Ester zu dickflüssigen Ölen, während Triisobutylamin ohne Wirkung bleibt.

γ-Ester.

Zusatz von Triäthylamin zu 0,1 g Ester hatte eine Temperaturerhöhung um 9° zur Folge. Das schwere, etwas gefärbte Additionsprodukt gab nach der Reinigung und zweitägigem Aufbewahren im Exsiccator beim Erhitzen mit Kalilauge die Base in reichlicher Menge ab. Mit primärem und sekundärem Isobutylamin wurden

---

[1]) Es handelt sich bei diesen Versuchen um ein Gemisch von β- und γ-Ester.

ebenfalls Additionsprodukte erhalten, dagegen nicht mit dem tertiären Derivat.

Verhalten der isomeren
Formylphenylessigester gegen Phenylisocyanat.

α-Ester.

Nach Wislicenus[1]) mischt sich der α-Ester mit diesem Reagens ohne Erwärmen und nach etwa 2 Wochen beginnt der bei 116° schmelzende Carbanilsäureester sich auszuscheiden. Nach meinen Resultaten ist die Reaktion komplizierter, da das entstehende Produkt von den Versuchsbedingungen und der Reinheit des Isocyanats abhängig ist.

Beim ersten Versuch wurde ein Gemisch von 2 g reinem α-Ester und 1,24 g Isocyanat (aus der sorgfältig fraktionierten Destillation des Kahlbaumschen Präparats) im zugeschmolzenen Rohr[2]) sich selbst überlassen. Die Reaktion verlief langsam, nach 9 Tagen hatten sich nur wenige Krystalle ausgeschieden und nach 2 Monaten war der Inhalt breiartig. Beim Öffnen zeigte das Rohr keinen Druck und roch nur schwach nach Isocyanat. Es wurde Petroläther hinzugefügt, gut umgerührt, filtriert und so lange mit dem Solvens nachgewaschen, bis das Produkt nicht mehr nach Isocyanat roch. Das Additionsprodukt schmolz bei 114—117° und war identisch mit dem Wislicenusschen Körper. Weit schneller verläuft die Reaktion bei etwas höherer Temperatur. Als das wie oben bereitete Gemisch auf 45° erwärmt wurde, trat nach einer halben Stunde Verdickung der Flüssigkeit und nach einigen Stunden Abscheiden von Krystallen ein. Nach 12 Stunden wurde die erstarrte Masse wie oben verarbeitet, wobei ein zwischen (112°) 114—117° schmelzendes Produkt erhalten wurde, das

---

[1]) Diese Annalen **291**, 200 (1896).

[2]) Die bei diesen Versuchen angewandten Röhren wurden gereinigt, aber nicht mit Säuren behandelt.

nach dem zweimaligen Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 117—118° schmolz.

Der dritte Versuch war dem ersten analog, nur wurde ein in meinem Laboratorium aus Phenylurethan und Phosphorpentoxyd dargestelltes Isocyanat angewendet, das nach dem Versetzen mit Alkohol nicht den Geruch des Phenylisonitrils zeigte.[1]) Nach etwa einer Stunde bei Zimmertemperatur fing das Gemisch an zähe zu werden, nach 2 Stunden war es von der Konsistenz des Glycerins und nach dem Stehen über Nacht eben noch fließbar. Nach 4 Tagen wurde Benzol hinzugefügt, die fest gewordene Masse mit einem Glasstab zerdrückt und dann Ligroin hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dem Filtrat viel Ligroin zugesetzt, wobei mehr feste Substanz gewonnen wurde. Die Niederschläge schmolzen bei 59—61°, bzw. bei 55—65° und erwiesen sich unter dem Mikroskope als Gemische. Durch Ausziehen mit heißem Petroläther, Abfiltrieren und Umkrystallisieren des nach dem Erkalten erhaltenen Niederschlages aus demselben Lösungsmittel wurde ein bei 59° schmelzender Körper erhalten, während aus dem unlöslichen Teil durch Umkrystallisieren zunächst aus wenig Benzol und dann Tetrachlorkohlenstoff das schon bekannte, bei 118° schmelzende Urethanderivat isoliert wurde. Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, wobei stets ein Gemisch der bei 59° und der bei 118° schmelzenden Verbindung erhalten wurde, letztere dabei stets in weit geringerer Menge als erstere, aber doch in wechselndem Verhältnis. Die Schnelligkeit des Vorgangs variierte bei verschiedenen Versuchen, was wahrscheinlich mit dem Entstehen der höher schmelzenden Derivate zusammenhängt. Der bei 59° schmelzende Carbanilsäureester ist isomer mit dem bei 118° schmelzenden:

---

[1]) Vgl. Michael [Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 42 (1905)] und Michael und Cobb [diese Annalen **363**, 71 (1908)]. Nach letzterer Untersuchung (S. 73) wirkt das Isocyanat auf den α-Ester auch im Platingefäße ein.

0,1254 g gaben 0,3213 CO_2 und 0,0636 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_4$	Gef.
C	69,4	69,8
H	5,4	5,6

Die Verbindung bildet kleine, glänzende Prismen mit abgestumpften Ecken, die pilzförmig gruppiert, in Äther, Alkohol und Benzol leicht und in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther schwerer löslich sind. Von verdünntem Alkali wird sie langsam unter Bildung von Phenylessigsäure und Anilin zersetzt. Der Körper zeigt einen doppelten Schmelzpunkt: er schmilzt unter vorheriger geringer Erweichung bei 59°, fängt dann bei weiterem, langsamem Erhitzen bei etwa 85° wieder an fest zu werden, ist bei etwa 95° scheinbar wieder ganz fest und schmilzt nun bei 114—116°. Wie der folgende Versuch zeigt, tritt hierbei eine glatte Umlagerung in das Wislicenussche Urethanderivat ein: 0,5 g des Additionsproduktes wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, es schmolz rasch, fing nach 1/4 Stunde wieder an zu krystallisieren, um nach etwa einer Stunde wieder ganz fest zu sein. Das Produkt roch schwach nach Isocyanat. Es wurde nach dem Zerpulvern mit Petroläther ausgezogen und der Rückstand dann aus Benzol zweimal umkrystalliert. Er schmolz bei 117—118° und besaß auch die anderen Eigenschaften der Wislicenusschen Verbindung. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Nach dem „Neutralisationsprinzip"[1]) kann bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Natrium-Formylphenylessigester kein Additionsprodukt sich bilden, da in einem solchen Körper das Metall weit weniger neutralisiert als im angewandten Salze wäre. Zur Untersuchung der Reaktion wurde das Natriumderivat mit dem 1 1/2 fachen Gewicht von Isocyanat, in trocknem Äther gelöst, übergossen. Nach einer Woche wurde abfiltriert und der Niederschlag mit kaltem Wasser extrahiert. Der unlösliche Teil schmolz bei 268—270° und besaß die

---

[1]) Michael, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 23 (1905).

übrigen Eigenschaften des Phenylisocyanurats. Beim Ansäuern des wäßrigen Auszuges schied sich ein wenig Öl aus, das keine Eisenchloridreaktion auf α-Ester zeigte. Das ätherische Filtrat vom Cyanurat hinterließ beim Abdunsten im Vakuum einen Rückstand von dickem neutralem Öl, das ebenfalls keine Eisenchloridfärbung gab.

β-Ester.[1]

Obwohl aus diesem Ester das bei 118° schmelzende Urethanderivat erhalten wurde, traten nebenbei unter nicht kontrollierbaren Bedingungen noch andere Produkte auf. Zur Anwendung gelangte Kahlbaumsches Isocyanat, das eine halbe Stunde lang mit Phosphorpentoxyd gekocht und dann mit der Hempelschen Säule bis zum konstanten Siedepunkte fraktioniert wurde.

I. Zu *1 g* nicht reinem *β-Ester* (Schmelzp. 48—52°) wurde *1,5 g Phenylisocyanat* (Theorie 0,54 g) gefügt; der Ester löste sich schnell beim Umschütteln des Wägegläschens auf und das Gemisch wurde nun warm und dickflüssig. Nach 2 Tagen wurde die feste, spröde Masse gepulvert und mit Petroläther ausgezogen, wobei 2,35 g eines zwischen 95—130° schmelzenden Rückstandes erhalten wurden, der zweimal mit Alkohol ausgekocht wurde. Aus dem ersten alkoholischen Filtrate schieden sich Krystalle aus, die scheinbar aus zwei Produkten bestanden, da eine Probe teils zwischen 170—200°, teils zwischen 255—262° schmolz.[2] Der in Alkohol schwer lösliche Anteil (1,1 g) wurde zweimal mit 20 ccm heißem CCl_4 extrahiert und das Produkt dann zweimal aus diesem Solvenz umkrystallisiert, wobei weiße, bei 160—162° schmelzende Krystalle erhalten wurden.

0,1259 g gaben 0,3203 CO_2 und 0,0587 H_2O.

Gef.: C 69,4 H 5,2.

---

[1] Es handelt sich bei diesen Versuchen um ein Gemisch von β- und γ-Ester.

[2] Wahrscheinlich bestand das Produkt zum Teil aus polymerisiertem Isocyanat.

II. *0,3 g Ester (46—49°) und 0,3 g Isocyanat.* Der Ester löste sich leicht auf und nach kurzer Zeit trat Erwärmung ein, wobei das Gemisch dickflüssig wurde und dann eine Ausscheidung von Krystallen erfolgte. Nach einer Stunde wurde die fast völlig feste Masse mit Petroläther extrahiert und der unlösliche Teil dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Es wurde hierbei der bei 117—118° schmelzende Carbanilsäureester erhalten. Als der Versuch wiederholt wurde, nur mit dem Unterschiede, daß das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang vor der Bearbeitung stehen gelassen wurde, resultierte dasselbe Produkt. Das gleiche Urethanderivat wurde auch bei einem dritten Versuche nach sechstägigem Stehenlassen gewonnen.

III. *1 g Ester (48—52°) und 1,5 g Isocyanat.* Das Gemisch wurde nach 2 tägigem Stehenlassen mit kaltem Petroläther und der Rückstand mit kochendem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der unlösliche Anteil schmolz bei 182—190° und der beim Erkalten aus dem Lösungsmittel ausgeschiedene und mit Alkohol ausgezogene, krystallinische Rückstand bei 182—184°; dieser Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisieren des Produkts aus absolutem Alkohol der gleiche. Bei einem anderen Versuche wurde ein Gemisch dieses Körpers mit dem bei 118° schmelzenden Urethan gewonnen.

γ-Ester.

Zur Anwendung kam das gleiche Isocyanatpräparat wie beim *β*-Ester.

I. *0,16 g Ester und 0,3 g Isocyanat* wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 35° erhitzt. Nach halbstündigem Erhitzen war der Ester gelöst und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war der Rohrinhalt fast fest. Mit Petroläther ausgezogen, schmolz der Rückstand bei 120—124° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117—122°.

II. *0,1 g Ester und 0,5 g Isocyanat.* Nach 45 Minuten, wobei das Rohr häufig geschüttelt wurde, waren etwa

drei Viertel des Esters in Lösung gegangen, es fing sich dann das Additionsprodukt an auszuscheiden und nach 4 Stunden war die Reaktion vollendet. Der Rückstand schmolz nach dem Ausziehen mit Petroläther bei 115 bis 120°.

III. *0,5 g Ester und 1,5 g Isocyanat.* Beim Erhitzen auf 35° ging der Ester zum Teil in Lösung, nach einigen Minuten begann die Reaktion und ging dann rasch vonstatten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmolz das Urethan bei 115—117°; beim Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 120—122° (vorher Erweichung). Die Substanz stellt kleine, weiße Prismen mit abgestumpften Ecken dar und ist in kaltem Alkohol mäßig, in heißem Alkohol leicht und in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther schwer löslich.

0,1348 g gaben 0,3412 CO_2 und 0,0685 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO_4$	Gef.
C	69,4	69,0
H	5,4	5,6

Bei einem anderen Versuche wurden 0,1 g Ester und 0,5 g Isocyanat $1^1/_2$ Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Der Ester löste sich dabei nur teilweise auf und bildete allmählich das Additionsprodukt, das nach dem Auswaschen mit Petroläther bei (115°) 124 bis 126° schmolz. Aus dem Filtrat von diesen Krystallen schied sich beim Zusatz von Petroläther etwas Substanz vom gleichen Schmelzpunkt aus.

Newton Centre, Mass., U. S. A.

Über die Zahl der Isomeren bei merotropen und desmotropen Verbindungen.

[Fünfte Abhandlung.]

Die isomeren Enolformen des Formylphenylessigesters;

von *Arthur Michael* und *G. Prescott Fuller*.

(Eingelaufen am 25. Juni 1912.)

Das Verhalten des flüssigen und festen Formylphenylessigesters in Lösung ist von W. Wislicenus[1]) und Brühl[2]) eingehend untersucht worden, da aber in der vorhergehenden Mitteilung der Beweis erbracht wurde, daß das feste Produkt von Wislicenus aus zwei isomeren Formen bestand, schien es von Interesse, das Verhalten der Isomeren gegen Solvenzien von neuem zu untersuchen. Wir führen zunächst die Resultate der bei 0° ausgeführten Versuche (vgl. Tabelle S. 276) in Tabellenform an:

Nach kurzem Stehen der methyl- und äthylalkoholischen Lösung des flüssigen Esters wird der Körper unverändert zurückgewonnen; beim längeren Stehen geht er aber nach und nach in eine in Petroläther unlösliche Verbindung über, die keine Eisenchloridreaktion zeigt. Dieser Körper ist nicht, wie Brühl[3]) annahm, eine isomere Form des Ausgangsproduktes, sondern stellt eine Additionsverbindung des Esters mit dem angewandten Alkohole dar. Auch die β- und γ-Estermodifikationen weisen ein ähnliches Verhalten gegen die Alkohole auf; nach kurzem Stehen werden zum größten Teile feste

---

[1]) Diese Annalen **291**, 176 (1896).

[2]) Diese Annalen **291**, 217 (1896). Zeitschr. phys. Chem. **34**, 31 (1900).

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 55 (1900).

Lösungsmittel	α-Ester		β-Ester		γ-Ester	
	Zwischenprodukt	Endprodukt	Zwischenprodukt	Endprodukt	Zwischenprodukt	Endprodukt
Methylalkohol		Öl: Additionsprodukt	α-Ester	Öl: Additionsprodukt	β- → α-Ester	Öl: Additionsprodukt
Äthylalkohol		"	"	"	"	"
Isobutylalkohol		"	"	"	"	"
Aceton	β (?)	fest: 75 Proz. γ	fest: 63 Proz. γ	Öl (α)	fest: 87 Proz. γ	Öl (α)
Methyläthylketon		Öl (α)		"		"
Pinakolin		fest: 75 Proz. γ		"		
Acetophenon		Öl (α)		"		
Ameisensäureester		"		"		"
Essigsäuremethylester		"		"		"
Essigester		"		"	fest: 92 Proz. γ	"
Methylal	β (?)	fest: 80 Proz. γ		"	" 85 " γ	"
Eisessig		Öl (α)		"	" 72 " γ	"
Äthyläther		"		"	" 85 " γ	"
Methyljodid		"		"	" 90 " γ	"
Äthyljodid		"		"	" 87 " γ	"
Äthylbromid		"		"		"
Chloroform		"		"	fest: 86 Proz. γ	"
Bromoform		"	fest: 98 Proz. γ	"	" 95 " γ	"
Kohlenstofftetrachlorid		"		"	" 80 " γ	"
Äthylenbromid		"		"	" 93 " γ	"
Trichloräthylen		"	fest: 88 Proz. γ	"	" 85 " γ	"
Acetylendichlorid		"		"	" 86 " γ	"
Schwefelkohlenstoff		"		"	" 85 " γ	"
Benzol		"		"	" 94 " γ	"

Produkte zurückgewonnen, nicht aber die reinen Ester, sondern Gemische der beiden festen Formen. Beim Stehen findet allmählich Bildung eines flüssigen Produktes aus Ester und Alkohol statt, scheinbar das gleiche Additionsprodukt, wie aus dem α-Ester erhalten wurde, da dieser bei der Reaktion stets als Nebenprodukt auftritt und auch beim längeren Stehen der Additionsverbindung im Vakuum zurückbleibt.

Außer in Aceton, Methylal und Pinakolin erleidet der flüssige Ester in den von uns untersuchten Solvenzien keine Änderung. In den beiden ersten Lösungsmitteln geht er langsam, aber fast vollständig in ein Gemisch der beiden festen Ester über. Löst man aber das so erhaltene Produkt wieder in den Solvenzien auf, so wird es in den flüssigen Ester zurückverwandelt und verhält sich in dieser Beziehung dem β- und γ-Ester analog, die zunächst ein festes Gemisch und dann ebenfalls den α-Ester liefern. Diese abnormen Resultate stimmen mit der Annahme überein, daß das aus dem α-gebildete Gemisch der festen Ester sich mit den Solvenzien zu nur in Lösung existierenden, gegen weitere Änderung trägere, Assoziationsprodukte vereinige. In dem, dem Aceton chemisch so ähnlichen Methyläthylketon, wie auch in Acetophenon, bleibt der α-Ester unverändert.

Wie aus der Tabelle scharf hervorgeht, zeigt der β-Ester in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel eine ungleich größere Fähigkeit als der γ-Ester in die flüssige Form überzugehen. Es gelang uns in der Tat kein Solvens aufzufinden, woraus das β-Derivat umkrystallisiert werden konnte und, mit Ausnahme des Acetons, Bromoforms und Trichloräthylens, geht es schon in der Kälte leicht in den α-Ester über. Aus Aceton und Trichloräthylen wurden, neben dem flüssigen Ester, feste Gemische erhalten; erst nach langem Stehen der Lösungen enthielten dieselben nur die flüssige Modifikation, die bei der gleichen Behandlung auch aus dem γ-Ester ge-

wonnen wurde. Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigt der β-Ester in Bromoformlösung: schon nach einer Viertelstunde geht er fast völlig in beinahe reinen γ-Ester über. Bei mehrtägigem Stehen der Lösung entsteht die flüssige Form, die in derselben Weise aus dem γ-Isomeren gewonnen wird. Sehr bezeichnend für Isomere der vorliegenden Art ist es, daß sie gegen Lösungsmittel ähnlicher chemischer Struktur sich sehr verschieden verhalten können; so z. B. im Gegensatz zum Verhalten des β-Esters in Bromoform, wird er in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ohne Entstehung einer festen Phase in die flüssige Form verwandelt. Wie der β- liefert auch der γ- den α-Ester als Endprodukt, obwohl letzterer bei der Mehrzahl der Solvenzien nicht das direkte Umwandlungsprodukt ist, sondern aus einem, zunächst sich bildenden, niedriger schmelzenden Gemisch der festen Formen entsteht, d. h. die Umwandlung geht durch die β-Form hindurch. Nur bei Bromoform, Äthylenbromid und Benzol zeigten die noch festen Anteile fast den gleichen Schmelzpunkt wie der angewandte γ-Ester. Da nun im ersteren Solvens die β- zunächst in die γ-Form übergeht, so darf man annehmen, daß hier eine direkte Verwandlung von γ- in α-Ester vor sich geht. Beim Äthylenbromid und Benzol dagegen läßt sich diese Frage nicht aus den vorhandenen Daten entscheiden, da in diesen Solvenzien beim β-Ester die Entstehung von festen Produkten nicht konstatiert werden konnte. Im Gegensatz zu den soeben genannten drei Lösungsmitteln, worin die Umwandlung verhältnismäßig langsam stattfindet, geht sie in Ameisensäureester und in Essigester und Methyläthylketon viel schneller vor sich als in den übrigen Solvenzien; schon nach eintägigem Stehen konnte die Gegenwart von festem Ester nicht mehr nachgewiesen werden. Aus den Resultaten colorimetrischer Versuche unter Anwendung der Eisenchloridreaktion schloß Wislicenus[1]), daß es in den meisten Fällen in der Lösung

[1]) Diese Annalen **291**, 178 (1896).

nach 1—2 Tagen zu einem Gleichgewichtszustande zwischen dem flüssigen und festen Formylphenylessigester kommt, wobei das Verhältnis „von der Art des Lösungsmittels abhängig ist“ und, daß die Wirkung zugunsten des festen Esters sich ungefähr nach ihren Dielektrizitätskonstanten ordnet. Auch nach Brühls Bestimmungen der Molekularrefraktion in Lösung[1]) begünstigt die größere dissoziierende Kraft des Solvens die feste Form; z. B. in Methyl- und Äthylalkohol herrscht diese vor, während in Benzol und Chloroform nur die α-Form existiert. Aus den Resultaten einer späteren optischen Untersuchung schloß aber Brühl[2]), daß die Alkohole die beiden Formen rasch in eine neue flüssige, isomere Modifikation verwandeln, die er als das Aldoderivat ansah.

Wie oben hervorgehoben wurde, liefern die isomeren Formylphenylessigester mit Methyl- und Äthylalkohol ölige, unbeständige, in Petroläther unlösliche Additionsprodukte, welchen in allen Fällen der α-Ester zugrunde liegt. Nach Entfernung des überschüssigen Lösungsmittels zeigen die Produkte zunächst keine Farbreaktion mit Eisenchlorid, bald tritt aber eine schwach violette Farbe auf. Sie zerfallen so leicht unter dem Einfluß wäßrigen Alkalis in die Alkohole und den in Alkali löslichen Formylphenylessigester, daß es fast erscheint, als ob sie unverändert darin löslich wären. Zweifellos erleiden sie einen ähnlichen Zerfall unter dem Einfluß des Eisenchlorids, weshalb sie mit diesem Reagens nach kurzer Zeit die Farbreaktion des α-Esters zeigen. Durch diese Beobachtungen finden die Resultate von Wislicenus in alkoholischer Lösung eine Erklärung. Der von ihm angenommene Gleichgewichtszustand zwischen flüssigem und festem Ester tritt nicht auf, sondern es bildet sich aus beiden Formen das Additionsprodukt aus flüssigem Ester und dem Alkohol. Zu den colorimetri-

[1]) Diese Annalen **291**, 225 (1896); Zeitschr. phys. Chem. **34**, 61 (1900).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 51 (1900).

schen Versuchen verdünnte Wislicenus[1]) 1 ccm der alkoholischen Lösungen mit absolutem Alkohol, versetzte sie mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und verglich nun die Intensität der Färbungen im Colorimeter. Daß sich nach 1—2 Tagen kein Unterschied in den Färbungen zeigte, hatte seinen Grund darin, daß aus dem flüssigen und festen Ester dasselbe Additionsprodukt von flüssigem Ester und Alkohol entstanden war. Auch die Resultate Brühls sind nun verständlich; die Alkohole verwandelten die Ester nicht in eine neue flüssige Form, sondern in das gleiche Additionsprodukt von Ester und Alkohol, weshalb die optischen Konstanten verschieden von den Estern ausfielen. Unter den acht von Wislicenus untersuchten Solvenzien sind also Methyl- und Äthylalkohol auszuschließen und von den übrigen weichen Chloroform (D.E. 5,2) und noch mehr Aceton (20,7) von der angenommenen Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten ab, denn trotz der größeren Werte zeigen sie die gleiche Wirkung wie das Methylal (2,7). Wir teilen die Resultate unserer Versuche mit den drei Esterformen, die mit einer viel größeren Anzahl organischer Lösungsmittel ausgeführt wurden, in Tabellenform mit (s. nebenstehende Tabelle).

Daß keine einfache Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten organischer Solvenzien und ihrer Isomerisierungsfähigkeit bei den Formylphenylessigestern existiert, geht aus dieser Zusammenstellung mit solcher Sicherheit hervor, daß eine weitere Besprechung des Gegenstandes überflüssig ist. Es schließt sich also diese den andern organischen Reaktionen an[2]), wo bei der Untersuchung der Frage eine größere Anzahl Lösungsmittel zur Anwendung kam, da in keinem Falle die von Nernst und Thomson aus gewissen Probibilitäts-

---

[1]) Diese Annalen **291**, 177 (1896).

[2]) Michael u. Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080 (1908); diese Annalen **364**, 130 (1908); Dimroth, diese Annalen **377**, 127 (1911).

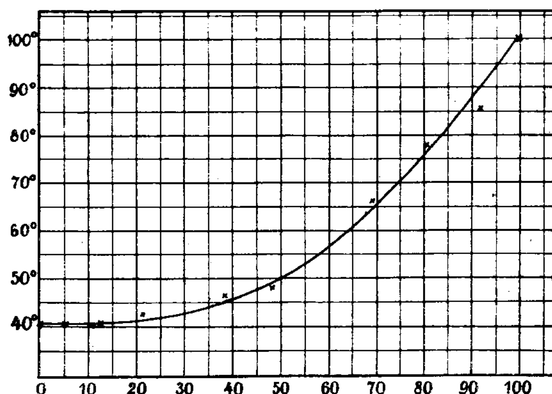
	ε Di-elektrizitäts-konstante	α-Ester Proz. fester Substanz nach 7 Tag.	β-Ester Proz. Öl nach 1 Tage	γ-Ester Proz. Öl nach 1 Tage
Aceton	20,7	75	90	10
Acetophenon . . .	18,6	0	—	—
Methyläthylketon .	17,4	0	100	100
Pinakolin	12,2	10	—	—
Äthylbromid . . .	9,0	0	100	100
Äthylformiat . . .	8,2	0	100	100
Äthyljodid	7,4	0	100	10
Methyljodid . . .	7,1	0	100	10
Methylacetat . . .	7,0	0	100	100
Eisessig	6,2	0	100	20
Äthylacetat . . .	6,1	0	100	50
Chloroform	5,2	0	100	25
Äthylenbromid . .	4,8	0	100	10
Bromoform	4,4	0	10	10
Äthyläther	4,3	0	100	10
Methylal	2,7	20	100	10
Schwefelkohlenstoff .	2,6	0	100	5
Benzol	2,26	0	100	10
Tetrachlorkohlenstoff	2,24	0	100	5

gründen hergeleiteten Beziehung sich als gültig erwiesen hat.

Bei der Untersuchung der Formylphenylessigester treten häufig Präparate auf, die bei etwa 70 und 50° schmelzen; hauptsächlich aus diesem Grunde sah Wislicenus das bei ersterer Temperatur schmelzende Produkt als einen einheitlichen Körper an, und der eine von uns[1]) glaubte zuerst die gleiche Annahme bei dem bei etwa 50° schmelzenden Produkte machen zu sollen. Zur Untersuchung der Frage, ob diese Produkte wirklich einheitliche Körper darstellen, wurden Gemische von reinem β- und γ-Ester in wechselnden Verhältnissen hergestellt, um zunächst zu ermitteln, ob ein Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung der Mischungen bestehe. Wir fassen die Resultate in folgende

[1]) Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 203 (1906).

graphische Darstellung zusammen, in welcher auf der Abszisse der Prozentgehalt der Gemische an γ-Ester und auf der Ordinate die Schmelzpunkte aufgetragen sind. Es ist aus der Kurve ersichtlich, daß selbst mit zehnprozentigem Gehalt an γ-Ester ein nur geringer Einfluß



auf den Schmelzpunkt des β-Esters ausgeübt wird; sogar 20 Proz. erhöht ihn nur um etwa 2°. Von diesem Punkte an findet eine raschere Steigerung des Schmelzpunktes statt und ein bei 50° schmelzendes Gemisch besteht aus etwa gleichen Teilen der festen Formen; mit weiterem Gehalt an γ-Ester findet die Zunahme so rasch und regelmäßig statt, daß die Schmelzpunkte Zahlen darstellen, die approximativ 5 Einheiten niedriger liegen, als die Prozentgehalte an γ-Ester. Aus reinem β- und γ-Ester hergestellte Gemische, die bei etwa 50° und 70° schmolzen, zeigten das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel, wie die bei gleicher Temperatur schmelzenden, präparativ gewonnenen Produkte. Es ergab sich auch, daß solche Gemische mehr die Eigenschaften des β- als die des γ-Esters zeigten, z. B. in den meisten Solvenzien gingen sie verhältnismäßig leicht in die α-Form über; die Umwandlung fand jedoch bedeutend langsamer statt, als wenn der reine β-Ester angewandt wurde. Auch ließen sich bei der Anwendung gewisser Lösungsmittel

aus den Gemischen feste Zwischenprodukte isolieren, während solche aus dem β-Ester nicht gewonnen werden konnten. So z. B. wurde nach einstündigem Stehen einer Lösung der Gemische in Benzol und Eisessig neben dem öligen noch viel bei etwa 70° schmelzender Ester gewonnen; erst nach einem Tage wurde alles in die flüssige Form verwandelt, was mit reinem β-Ester schon in einer Stunde vollbracht wurde. In Acetylendichloridlösung fand die völlige Umwandlung von β- in α-Ester auch schon in einer Stunde statt, die von der γ-Form ging viel langsamer, wobei der Schmelzpunkt noch fester Substanz nicht unter 90° sank; bei den Gemischen nahm die Umwandlungszeit in α-Ester eine mittlere Stellung ein und es trat Schmelzpunkterhöhung des festen Anteils ein. Es hat sich auch ergeben, daß die Bildung des α-Esters aus solchen Gemischen annähernd proportional ihren Gehalten an β-Ester ist und, daß je höher der Schmelzpunkt des Gemisches liegt, desto höher der des noch unverwandelten Teils steigt. Ferner wurde nachgewiesen, daß durch die Gegenwart von flüssigem die Umwandlungsgeschwindigkeit von festem Ester nicht beschleunigt wird und daß durch Umkrystallisieren der bei etwa 50° und 70° schmelzenden Gemische aus gewissen Solvenzien, die den β-Ester nicht in γ-Ester verwandeln, höher schmelzende Niederschläge gewonnen werden konnten, d. h. es fand eine Anreicherung des Gehaltes an den beständigeren γ-Ester statt. Diese Tatsachen sind nur mit der Annahme in Übereinstimmung zu bringen, daß die bei etwa 50° und 70° schmelzenden Produkte aus Gemischen von β- und γ-Ester bestehen und, daß in den meisten Lösungsmitteln die Bildung der α- aus der γ- die der reaktiven β-Form durchläuft, wobei gleichzeitig eine Umwandlung von γ- in β-Ester vor sich geht.

Nach der Angabe von Wislicenus[1]) begünstigt

[1]) Diese Annalen **291**, 183 (1896).

höhere Konzentration der Lösung die flüssige Form, und besonders bei den Alkoholen ist dieser Einfluß ein beträchtlicher[1]). Mit Methylalkohol glaubte Wislicenus diese Annahme colorimetrisch nachweisen zu können, da eine solche im Vakuum verdunstete Lösung nach sofortiger Verdünnung eine bedeutend höhere Intensität der Eisenchloridfärbung zeigte, als die ursprüngliche Lösung. Der Grund dieser Erscheinung liegt aber darin, daß der α-Ester und der Alkohol sich zu dem Additionsprodukt vereinigen, das die Eisenchloridreaktion nicht zeigt, aber beim Verdunsten eine teilweise Dissoziation erleidet. Da der Additionsvorgang erst nach einigem Stehen vollständig wird, so gibt die Lösung nach der Verdünnung noch die Farbreaktion auf α-Ester. Wir haben bei unseren Versuchen keine Tatsachen beobachtet, die auf einen Einfluß der Konzentration auf die Beständigkeit der Ester hinwiesen, vielmehr schien der Einfluß eine spezifische Eigenschaft des Lösungsmittels zu sein.

Wislicenus[2]) führte Molekulargewichtsbestimmungen des flüssigen Esters, sowie des bei etwa 70° schmelzenden Estergemisches aus, und wies nach, daß in Benzol und Eisessig sie in monomolekularem Zustand vorhanden sind. An diese Versuche anschließend machten wir in gleicher Weise Bestimmungen mit reinem γ-Ester in Benzollösung, wobei dieser sich auch als monomer zeigte. Ähnliche Versuche mit dem β-Ester auszuführen bot unüberwindliche Schwierigkeiten, da kein Solvens gefunden werden konnte, worin dieser so veränderliche Körper eine zum Versuche hinreichende Stabilität zeigte. Man hätte allerdings aus den Wislicenusschen Bestimmungen mit dem bei 70° schmelzenden Produkte auf den monomolekularen Zustand der β-Form in Benzol und Eisessig schließen dürfen, da ein solches Präparat etwa 25 Proz. an β-Ester enthielt, allein Wislicenus führt

---

[1]) Diese Annalen **291**, 181 (1896).
[2]) Diese Annalen **291**, 170 (1896).

keine Angabe an über den Schmelzpunkt des Produktes nach der Beendigung des Versuches. Wir haben deshalb Bestimmungen mit einem bei 55° schmelzenden Produkte in Benzol und Eisessig ausgeführt, woraus es sich ergab, daß das Gemisch monomer in den Lösungen war und daß der Gehalt an γ-Ester während der Operation sich nur um etwa 22 bzw. 20 Proz. erhöhte. Wir versuchten ferner den Übergang der β- in die γ- und dann in die α-Form in Bromoformlösung zu benutzen, um etwaige Änderungen in den Molekularzuständen bei diesen Umwandlungen zu verfolgen. Auskunft über den Zustand des β-Esters ließ sich dabei nicht erhalten, da schon nach 50 Minuten das feste Produkt der Reaktion bei 96—97° schmolz; nach einem Tage bei 98—100°, wobei das Verhältnis von flüssigem zu festem Produkte zunahm. Nach weiteren drei Tagen war der β- völlig in α-Ester umgewandelt; während der Änderungen blieb aber das Produkt im monomolekularen Zustande. Aus diesen Resultaten, in Verbindung mit den Eigenschaften und dem Verhalten der drei Formylphenylessigester, glauben wir mit Sicherheit schließen zu dürfen, daß sie in den betreffenden Solvenzien monomere Körper darstellen.

Sehr merkwürdig sind die von Wislicenus[1]) ermittelten Verhältnisse bei den Natriumderivaten der Formylphenylessigester. Durch die Einwirkung von Natrium auf den α-Ester in ätherischer Lösung entsteht nach Wislicenus[2]) das α-Natriumderivat, aber nebenbei wenig einer andern Natriumverbindung; ersetzt man aber bei dieser Darstellung das Metall durch Natriumäthylat, so entsteht ein homogenes Natriumsalz. Wird nach Wislicenus[3]) dem festen Salze Schwefelsäure hinzugefügt, oder in wäßriger Lösung mit der Säure tropfenweise versetzt, so entsteht der flüssige Ester; wird aber die Lösung plötzlich übersäuert, oder in einen Säure-

[1]) Diese Annalen **291**, 162, 206 (1896).
[2]) Diese Annalen **291**, 204 (1896).
[3]) Diese Annalen **291**, 206 (1896).

überschuß hineingetragen, so scheidet sich aus der zunächst milchigen Flüssigkeit ein bei etwa 70° schmelzendes Esterpräparat aus. Nach Wislicenus findet nämlich beim Lösen in Wasser eine Isomerisation vom α- in β-Salz statt, die „von der *Konzentration der wäßrigen Lösung* abhängt“[1], und zwar tritt diese Änderung in ganz konz. Lösung nur in geringem Maße ein. Nach unseren Beobachtungen mit dem reinen Natriumsalze entsteht aus dem festen Derivat und Schwefelsäure der ölige Ester, welchem einige Krystalle von festem beigemengt ist, in verdünnter, kalter wäßriger Lösung zunächst ein Öl, das aber bald fest wird und zwar um so schneller, je konzentrierter die angewandte Säure ist. Der Schmelzpunkt des Niederschlags ist unabhängig von der Konzentration der Säure und lag bei unseren Versuchen stets zwischen 90—100°; auch war es ohne Einfluß, ob die Salzlösung sofort nach der Herstellung, oder erst nach kurzem Stehen angesäuert wurde. Die gleichen Erscheinungen treten bei der Anwendung anderer Säuren auf, nur daß der Schmelzpunkt des festen Esters zwischen weiter auseinander liegenden Grenzen liegt. Es zeigte sich auch, daß, mit Ausnahme von Phosphor- und Oxalsäure, ein approximativer Zusammenhang zwischen den Affinitätskonstanten der Säuren und dem Gehalt des Niederschlags an γ-Ester auftritt.

Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des α-Natriumderivats oder in die des festen Esters in Alkali entsteht, nach Wislicenus[2], der α-Ester. Die Erklärung des so frappierenden Unterschiedes zwischen der Wirkung der Schwefel- und Kohlensäure gelingt nach diesem Forscher „nur mit der Annahme eines rasch sich herstellenden Gleichgewichtszustandes“[3]. Durch Kohlensäure wird nämlich die schwächere, in Soda schwer lösliche

---

[1]) Diese Annalen **312**, 42 (1900).
[2]) Diese Annalen **291**, 207 (1896).
[3]) Diese Annalen **291**, 208 (1896).

Form allein, und durch langsam zugesetzte Schwefelsäure zuerst gefällt; dadurch wird das Gleichgewicht gestört und es bilden sich neue Mengen von α- auf Kosten des β-Natriumderivats.

Bei den folgenden Versuchen zeigte eine wäßrige Lösung des Salzes das gleiche Verhalten wie der bei der Darstellung des Formylphenylessigesters erhaltene wäßrig-alkalische Auszug. Die Lösungen enthielten das Salz in verdünntem Zustande und waren für mehrere Stunden eiskalt gehalten worden; auch während der Versuche wurde für gute Abkühlung gesorgt. Verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugesetzt, gab zunächst eine ölige Fällung, die alsbald teilweise erstarrte und nach kurzem Stehen ganz fest war. Die Wiederholung des Versuches wurde in Gegenwart einer Ligroinschicht und unter tüchtigem Schütteln ausgeführt; solange die wäßrige Lösung alkalisch reagierte, entstand nur flüssiger Ester, der vom Ligroin aufgenommen wurde, dann nebenbei fester Ester und zuletzt bei saurer Lösung größtenteils dieser. Als aber die alkalische Lösung langsam in kalt gehaltene Schwefelsäure (Volumgewicht 1,37) gegossen wurde, bildete sich nur γ-Ester. Beim Durchleiten von Kohlensäure durch die Salzlösung entstand ein öliger, nach einer Stunde fest werdender Niederschlag (45—47^0). Bei Gegenwart von Ligroin und bei kräftigem Umrühren während des Durchleitens ging das gebildete Öl so gut wie vollständig in Lösung über. Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß die Wislicenussche Erklärung der verschiedenen Wirkung von Kohlensäure und Schwefelsäure nicht aufrecht zu halten ist. Sie war außerdem durch die vermeintliche geringere Acidität des flüssigen Esters begründet, was nicht bestätigt werden konnte.[1]) Übrigens zog Wislicenus in seiner zweiten Mitteilung aus dem Verhalten des Natriumsalzes in wäßriger Lösung gegen Eisenchlorid den entgegengesetzten

[1]) Vgl. die IV. Mitteilung.

Schluß, nämlich, daß „die in wäßriger Lösung vorhandene Form der Natriumverbindungen *einer schwächeren Säure angehört, als der α-Ester ist.*"[1])

Nach Wislicenus[2]) gibt das feste Natriumsalz mit Eisenchloridlösung das tief blauviolette, lösliche α-Ferrisalz, wird es aber in kalter, verdünnter Lösung behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit äußerst schwach violett und ein weißer Niederschlag fällt nieder, der zum größten Teil aus festem Ester (70°) besteht.[3]) Bei unseren Versuchen trat stets die blauviolette Färbung des Ferrisalzes auf, gleichgültig ob wir das feste Salz oder dessen Lösung zum Versuche anwandten; auch wurde in keinem Falle fester Ester freigesetzt.

Das stabile α-Kupferderivat erhielt Wislicenus[4]) durch Versetzen des α-Esters mit wäßrig-alkalischem Kupferacetat als grünen Niederschlag, während der feste Ester (70°) erst dann eine Fällung gab, nachdem er in die flüssige Form umgewandelt war. Das labile β-Kupferderivat[5]) wurde durch Fällen des Natriumsalzes mit Kupfersulfat in wäßriger Lösung erhalten, allerdings nicht in reinem Zustande, da ihm basische Substanz beigemengt war; selbst in trocknem Zustande war es nach einem Tage teilweise in α-Salz umgewandelt und, im Gegensatz zu diesem, gab es den festen Ester mit verdünnter Schwefelsäure. Auch bei unseren Versuchen entstand aus dem α-Ester und Kupferacetat sofort das grüne α-Kupferderivat, während mit dem β- (40°) und dem γ-Ester (100°) dasselbe Salz sich nach einigen Stunden auszuscheiden anfing und die Fällung erst nach etwa einem Tage vollendet war. Auch wir erhielten beim Mischen der kalten wäßrigen Lösungen des α-Natriumsalzes und Kupfersulfats einen blaugrünen Niederschlag,

---

1) Diese Annalen **312**, 44 (1900).
2) Diese Annalen **291**, 205 (1896).
3) Diese Annalen **312**, 43 (1900).
4) Diese Annalen **291**, 211 (1896).
5) Diese Annalen **291**, 213 (1896).

der mit Schwefelsäure festen Ester gab, allein das Produkt erwies sich als ein Gemenge, das aus etwa 20 Proz. einer blauen, anorganischen Kupferverbindung, wenig eines Öls und, entweder dem α-Kupferderivat, oder einem Körper bestand, der in dieses Salz schon durch Alkohol oder kaltes Benzol umgewandelt wird. Höchst merkwürdig ist das Resultat beim Ersatz des Kupfersulfats durch Acetat oder Chlorid, da in dieser Weise das α-Kupfersalz gebildet wird. Anders dagegen verhält sich das Kupferchlorür, das eine grüne Fällung gibt, die mit Schwefelsäure ein Gemisch von flüssigem und festem Ester liefert. Die genannten Kupferprodukte zeigten keine Änderung beim Aufbewahren, auch nicht nach längerer Zeit.

In der ersten Mitteilung erklärte Wislicenus[1]) die Isomerie der Natriumsalze durch Annahme der O-Natriumstruktur für das α- und der C-Konstitution für das β-Derivat. Später zeigte er[2]), daß aus der α-Verbindung und Äther-Benzoylchlorid in der Kälte ein flüssiges Benzoat entsteht, das beim Erhitzen leicht in das feste, durch Benzoylierung in der Wärme oder in wäßriger Lösung sich bildende Isomere übergeht. Angesichts dieser Resultate meinte nun Wislicenus[3]), daß die Möglichkeit der Stereomerie[4]) bei diesen Salzen näher gerückt wird.

Aus der Bildung des öligen Benzoats in kalter Ätherlösung und des festen Isomeren in wäßriger Lösung läßt sich kein sicherer Schluß auf eine Strukturverschiedenheit oder auf die Existenz isomerer Salze gründen, denn bei der geringen chemischen Hinderung zur Überführung des öligen in festes Benzoat konnte eine größere

---

[1]) Diese Annalen **291**, 203 (1896).

[2]) Diese Annalen **312**, 46 (1900).

[3]) Diese Annalen **312**, 64 (1900).

[4]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2296 (1896) Fußnote, ist wohl der erste gewesen, welcher diese Erklärung der Isomerie der Salze vorgeschlagen hat.

„innere maximale Reaktionstemperatur“[1]) beim Umsatz unter letzterer Bedingung ausreichen, um festes statt flüssiges Benzoat entstehen zu lassen.

Daß Alkalibicarbonat und Säuren katalytisch auf den α-Ester, und letztere Reagenzien besonders schnell auf den Ester im Entstehungszustande umlagernd einwirken können, ist nach den in dieser und der vierten Abhandlung vorgebrachten Tatsachen nicht zu bezweifeln und viele der Wislicenusschen und der vorliegenden Erfahrungen sind jedenfalls auf diesen Umstand zurückzuführen. Nach unseren Resultaten ist die Existenz isomerer Metallderivate des Formylphenylessigesters nicht als festgestellt zu betrachten, obwohl zur Zeit nicht hinreichendes experimentelles Material vorliegt, um das in mancher Beziehung rätselhafte Verhalten der Salze mit Erfolg völlig aufklären zu können.

Experimenteller Teil.

Verhalten der isomeren Formylphenylessigester gegen Lösungsmittel.

Bei den folgenden Versuchen wurden Proben der Ester in möglichst wenig des auf die angegebene Temperatur abgekühlten Solvens gelöst und die Lösungen in gut zugepropften Röhrchen aufbewahrt, die vorher mit Chromsäuremischung ausgekocht, dann mit Wasser gut ausgewaschen und zuletzt mit Dampf behandelt waren. Bei der Mehrzahl der Versuche standen die Röhrchen im Eisschrank und zwar in einer Blechdose, die rings in Eis verpackt war. Bei der Verarbeitung der Reaktionsprodukte wurden Proben der Lösungen in kleine, flache Uhrgläser abgegossen und das Solvens im Vakuum über flüssigem Paraffin abgedunstet, worauf mittels Eisenchlorids auf die Gegenwart von α-Ester geprüft wurde. Die Rückstände wurden nun mit Petroläther ausgezogen und der Gehalt an γ-Ester aus dem Schmelz-

[1]) Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2290 (1907).

punkt des unlöslichen Teils berechnet; hervorzuheben ist, daß das Zahlverhältnis von flüssigem zu festem Ester nur als approximativ anzusehen ist. Wir fassen einen Teil der zahlreichen Versuche (vgl. Tabellen S. 292 bis 296) in Tabellenform zusammen.[1])

Um die Angabe Brühls[2]), daß der α-Ester in Methylalkohol in ein neues, flüssiges Isomeres verwandelt wird, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde 1 g des Esters in 4 ccm Alkohol gelöst und nach einer Woche bei Zimmertemperatur die Lösung im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende, farblose, dickflüssige Öl wog 3 g, zeigte nicht die Eisenchloridreaktion, war in Benzol, Aceton, Äthylenbromid und Chloroform leicht, mäßig in Schwefelkohlenstoff und in 35 Tln. Petroläther löslich. Im Vakuum war es nicht zum konstanten Gewicht zu bringen und nach einer Woche hatte es etwa 60 Proz. an Gewicht verloren, wobei es teilweise fest wurde; der flüssig gebliebene, nun in Petroläther lösliche Anteil bestand aus dem α-Ester. Eine Probe des α-Esters, unter gleichen Bedingungen im Vakuum gehalten, verlor an Gewicht und wurde auch zum Teil in festen Ester verwandelt; der Gewichtsverlust war indessen unbedeutend. Auf 100° erhitzt, verliert das Additionsprodukt rasch den Alkohol, unter Zurücklassung des α-Esters. Auch gegen Reagenzien ist es unbeständig; von Alkali, wie auch Natron wird es unter Entstehung des Alkaliformylphenylessigesters leicht gelöst und mit konz. Semicarbazidlösung geschüttelt, geht es langsam in das Semicarbazon des Esters über.[3]) Auch in Benzol- und Chloro-

---

[1]) Die mit Sternchen versehenen Versuche sind mit gleichem, oder annähernd gleichem Resultate mindestens einmal wiederholt worden. Wir teilen auch die Versuchsresultate mit, welche die extremsten Abweichungen von dem als normal anzusehenden Verhalten darstellen. Auch ist hervorzuheben, daß in einigen der Solvenzien bei längerem Stehen neben dem flüssigen Ester ein in Petroläther unlösliches Öl entsteht.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 61 (1900).

[3]) Börner, Zentralbl. **1900**, I, 123.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	α-Ester Rückstand	α-Ester Schmelzp.	α-Ester %γ	β-Ester Rückstand	β-Ester Schmelzp.	β-Ester %γ	γ-Ester Rückstand	γ-Ester Schmelzp.	γ-Ester %γ
Methylalkohol	15—20°	*5 Min.	Öl, in P. Ä. lösl.	—	—	90% kryst.	58—60°	65	*90% kryst.	89—91°	92
„	15—20°	*3 Stdn.	—	—	—	*Öl, in P. Ä. 9/10 unlösl.	—	—	—	—	—
	15—20°	*1 Tag	Öl, in P. Ä. 1/2 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
	15—20°	*7 Tage	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl,	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
„	0°	*1 Tag	Öl, in P. Ä. 1/2 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. 1/2 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
	0°	*3 Tage	Öl, in P. Ä. 3/4 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. 3/4 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
	0°	*7 „	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
	0°	42 „	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
Äthylalkohol	15—20°	*5 Min.	Öl, in P. Ä. lösl.	—	—	20% kryst.	61—63	67	90% kryst.	76—78	82
	15—20°	*7 Tage	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
„	0°	*1 Tag	Öl, in P. Ä. 1/2 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. lösl.	—	—	Öl, in P. Ä. 1/5 unlösl.	—	—
	0₀	*3 Tage	Öl, in P. Ä. 3/4 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. 1/2 unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—

Äthylalkohol	0°	*7 Tage	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. unlösl.	—	—
Isobutyl-alkohol	0	*1 Tag	Öl, in P. Ä. $^1/_{10}$ unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. $^1/_{10}$ unlösl.	—	—	Öl, in P. Ä. $^1/_{10}$ unlösl.	—	—
Aceton	0	1 Tag	Öl	—	—	10 % kryst.	58—60°	65	80 % kryst.	83—95°	88
	0	7 Tage	90 % kryst.	68—70°	74	Öl	—	—	Öl	—	—
„	0	*1 Tag	Öl	—	—	„	—	—	90 % kryst.	82—83	86
	0	*3 Tage	50 % kryst.	75—76	80	„	—	—	80 % „	81—82	85
	0	*42 „	75 % kryst.	66—68	73	„	—	—	80 % „	—	—
Methyläthyl-keton	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
	0	*6 Tage	„	—	—	„	—	—	„	—	—
Pinakolin	0	5 „	10 % kryst.	67—69	73	—	—	—	—	—	—
„	0	8 „	5 % „	70—71	75	—	—	—	—	—	—
Acetophenon	0	5 „	Öl	—	—	—	—	—	—	—	—
Ameisen-säureester	0	1 „	Öl	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
	0	6 Tage	10 % kryst.	73—75	79	„	—	—	„	—	—
„	0	*1 Tag	Öl	—	—	„	—	—	„	—	—
	0	*8 Tage	„	—	—	„	—	—	„	—	—
Essigsäure-methylester	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
	0	*6 Tage	„	—	—	„	—	—	„	—	—
Essigester	15—20°	1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
	0°	5 Tage	„	—	—	„	—	—	„	—	—
„	0	*1 Tag	„	—	—	„	—	—	50 % kryst.	88—89	92
	0	*8 Tage	„	—	—	„	—	—	Öl	—	—
Methylal	0	1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90 % kryst.	80—81	84
	0	8 Tage	5 % kryst.	75—77	81	„	—	—	Öl	—	—

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	α-Ester Rückstand	α-Ester Schmelzp.	α-Ester %γ	β-Ester Rückstand	β-Ester Schmelzp.	β-Ester %γ	γ-Ester Rückstand	γ-Ester Schmelzp.	γ-Ester %γ
Methylal	0°	1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90% kryst.	92—93°	94
	0	5 Tage	90% kryst.	78—80°	84	"	—	—	80% "	91—92	93
"	0	1 Tag	Öl	—	—	"	—	—	90% "	76—78	82
	0	5 Tage	20% kryst.	77—78	82	"	—	—	70% "	82—84	87
"	0	*1 Tag	Öl	—	—	"	—	—	90% kryst.	68—70	74
	0	*6 Tage	10% kryst.	80—81	85	"	—	—	Öl	—	—
Eisessig	0	1 Stde.	Öl	—	—	Öl	—	—	—	—	—
	0	1 Tag	"	—	—	"	—	—	80% kryst.	66—68	72
	0	3 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
"	0	3 Stdn.	"	—	—	"	—	—	90% kryst.	67—69	73
Äthyläther	0	1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	95% "	86—87	89
	0	6 Tage	"	—	—	"	—	—	10% "	91—93	94
"	0	1 Stde.	"	—	—	"	—	—	Fest	74—76	80
	0	1 Tag	"	—	—	"	—	—	90% kryst.	77—79	83
	0	3 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Methyljodid	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90% kryst.	86—87	90
	0	*7 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Äthyljodid	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90% kryst.	83—84	87
	0	*7 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Äthylbromid	0	*3 "	Öl	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
	0	*7 "	"	—	—	"	—	—	"	—	—

Chloroform	0°	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	75 % kryst.	82—84°	87
	0	*6 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
"	0	1 Tag	"	—	—	"	—	—	50 % kryst.	86—88	90
	0	3 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Bromoform[1]	0	5 Min.	Öl	—	—	90 % kryst.	96—98°	98	—	—	—
	0	1 Stde.	"	—	—	90 % "	97—99	99	Fest	95—96	97
	0	1 Tag	"	—	—	80 % "	98—100	99	80 % kryst.	92—93	94
	0	4 Tage	"	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
"	0	1 Stde.	"	—	—	70 % kryst.	94—95	96	—	—	—
"	0	1 Tag	"	—	—	90 % "	95—97	97	25 % fest	94—95	96
	0	6 Tage	"	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
Kohlenstoff-tetrachlorid	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90 % fest	88—90	92
	0	*6 Tage	"	—	—	"	—	—	10 % "	80—82	81
"	0	1 Tag	"	—	—	"	—	—	Fest	—	—
	0	6 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Äthylenbromid	0	1 Stde.	Öl	—	—	Öl	—	—	Fest	94—95	96
"	0	1 Tag	"	—	—	"	—	—	90 % kryst.	90—92	93
	0	4 Tage	"	—	—	"	—	—	10 % "	88—90	92
	0	20 Tage	"	—	—	"	—	—	Öl	—	—
Trichloräthylen	0	1 Stde.	Öl	—	—	95 % kryst.	87—89	91	95 % kryst.	85—87	89
"	0	1 Tag	"	—	—	Öl	—	—	90 % "	78—80	84
	0	6 Tage	"	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—

[1]) Wegen der geringen Dampfspannung des Bromoforms mußten die Lösungen im Vakuum mit gleichzeitigem Überleiten eines trocknen Luftstroms verdunstet werden.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	α-Ester			β-Ester			γ-Ester		
			Rückstand	Schmelzp.	%γ	Rückstand	Schmelzp.	%γ	Rückstand	Schmelzp.	%γ
Trichloräthylen	0°	1 Tag	Öl	—	—	90% kryst.	79—81°	84	90% kryst.	89—91°	93
	0	6 Tage	„	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—
„	0	1 Tag	„	—	—	Fest	86—88	90	90% kryst.	78—80	84
	0	4 Tage	„	—	—	10% kryst.	83—85	88	Öl	—	—
	0	10 Tage	„	—	—	Öl	—	—	„	—	—
Acetylendichlorid	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	90% kryst.	80—82	85
	0	*6 Tage	„	—	—	„	—	—	Öl	—	—
„	0	1 Tag	„	—	—	„	—	—	90% kryst.	91—92	93
	0	5 Tage	„	—	—	„	—	—	20% „	90—91	92
Schwefelkohlenstoff	0	*1 Tag	Öl	—	—	Öl	—	—	95% „	91—93	93
	0	*6 Tage	„	—	—	„	—	—	80% „	90—92	92
„	0	1 Tag	„	—	—	„	—	—	90% „	75—77	82
	0	6 Tage	„	—	—	„	—	—	Öl	—	—
Benzol	0	1 Stde.	Öl	—	—	Öl	—	—	Fest	94—96	96
„	0	1 „	„	—	—	„	—	—	„	95—96	96
„	0	1 Tag	„	—	—	„	—	—	90% kryst.	—	—
	0	7 Tage	„	—	—	„	—	—	Öl	—	—
„	25	1 Tag	„	—	—	—	—	—	90% kryst.	89—91	93
„	40	1 Tag	„	—	—	Öl	—	—	Öl	—	—

formlösung findet Zerfall statt; nach einem Tage enthält das im Vakuum zurückbleibende Öl nur etwa 50 Proz. an unveränderter Substanz. Dagegen aus Methylal und Tetrachlorkohlenstoff wurde nach einem Tage das unzersetzte Additionsprodukt zurückgewonnen. In gleicher Weise verhielt sich das aus dem β- und γ-Ester und Methylalkohol sich bildende Assoziationsprodukt, sowie auch das aus den isomeren Estern und Äthylalkohol entstehende Produkt, dabei ist hervorzuheben, daß die Vereinigung von Äthylalkohol mit dem Ester langsamer als die von Methylalkohol vor sich geht. Ein eigentümliches Verhalten zeigen die isomeren Ester gegen Aceton. Das α-Derivat ist nach einigen Tagen zum Teil in das bei etwa 70° schmelzende Gemisch verwandelt, welches bei weiterem Stehen zunächst zunimmt; nach 3 Tagen waren 50 Proz., nach 6, bzw. 7 Tagen 80, bzw. 90 Proz., aber nach 42 Tagen nur 75 Proz. vorhanden. Es scheint also, daß das entstehende feste Produkt, das in dieser Beziehung mit einem bei gleicher Temperatur schmelzenden Gemisch von β- und γ-Ester sich identisch verhielt, sehr langsam in die flüssige Form zurückverwandelt wird. Dagegen wurde der β- bei den meisten Versuchen schon in einem Tage in α-Ester übergeführt und die γ-Modifikation zu etwa 80 Proz. in ein bei etwa 80° schmelzendes Gemisch, um nach 3—4tägigem weiterem Stehen auch völlig in die flüssige Form umgewandelt zu werden. Das gleiche Verhalten zeigte ein bei etwa 70° schmelzendes, aus Aceton gewonnenes Präparat, welches nach 7 Tagen vollständig in Öl übergegangen war. Um die Frage nach einem etwaigen Einfluß des α- auf das Verhalten des γ-Esters in Lösung zu untersuchen, haben wir Lösungen des letzteren in Aceton, Methylal und Chloroform mit wenig der flüssigen Form versetzt und die entstehenden Produkte mit solchen verglichen, die aus dem reinen γ-Ester erhalten wurden. Die beiden Versuchsreihen wurden nach eintägigem Stehen bei 0°, wie oben angegeben, verarbeitet:

Lösungsmittel	Gemisch α- u. γ-Ester 90 Proz. fester Substanz	γ-Ester 90 Proz. fester Substanz
Aceton	(77—78°)	(78—80°)
Methylal	(81—83°)	(79—81°)
Chloroform	(81—83°)	(82—84°)

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Anwesenheit des α-Esters die Umwandlung von γ- in α-Ester nicht beeinflußt und man kann daher annehmen, daß die Umwandlung des γ-Esters durch die Bildung der β-, die dann durch das Lösungsmittel in die flüssige Form umgelagert wird, hindurchgeht.

In gleicher Weise und unter denselben Bedingungen wurde die Annahme geprüft, ob das bei der Darstellung des Formylphenylessigesters so häufig auftretende, bei etwa 50° schmelzende Produkt einen einheitlichen Körper darstellt. Zur Untersuchung kamen drei Präparate:

I. Ein bei etwa 56° präparativ mittelst Kohlensäure gewonnenes Produkt.

II. Ein Gemisch reinen α- und γ-Esters, das bei etwa 52° schmolz.

III. Reiner γ-Ester.

Lösungsmittel	I feste Subst.	II feste Subst.	III feste Subst.
Aceton	10 Proz.	10 Proz.	90 Proz.
Bromoform	20 „	20 „	90 „
Chloroform	Öl	Öl	75 „

Es verhielt sich also das präparativ gewonnene und das künstlich hergestellte Produkt durchaus gleich und verschieden von dem reinen γ-Ester.

Die organischen Solvenzien zeigen auch in der Wärme zunächst einen spezifischen Einfluß auf die Umwandlungen des γ-, und Gemische dieses und des β-Esters. Zu den folgenden Versuchen wurde eine kleine Menge des Präparats in möglichst wenig des auf 60° erwärmten Lösungsmittels gelöst, die Lösungen sofort abgekühlt und die auf einem Tonteller abgesaugten und pulverisierten Niederschläge mit Petroläther gut abgewaschen. Bei diesen Versuchen entstand stets α- neben festem Ester.

Ein bei 75° schmelzendes Gemisch, aus Benzol krystallisiert, schmolz bei 77—78°; aus Tetrachlorkohlenstoff bei 82—84°; aus Bromoform bei 87—89°; aus Äthylenbromid bei 78—80°; aus einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 5 Tln. Ligroin bei 65—66° und aus Ligroin (Siedep. 60°) bei 57—58°. Aus Bromform wurde der reine γ-Ester mit unverändertem Schmelzpunkte zurückgewonnen; löste man ihn aber in kaltem Äther und verdunstete sofort das Solvens im Vakuum, so blieb ein bei 74—76° schmelzender Rückstand zurück.

Es wurden auch Gemische von festem Ester mit einer zur Lösung ungenügenden Quantität der Lösungsmittel eine Stunde lang ausgeschüttelt und die Schmelzpunkte der ungelösten Teile bestimmt. Ein bei 80° schmelzendes Präparat, mit Acetylendichlorid ausgeschüttelt, schmolz unverändert; mit Tetrachlorkohlenstoff bei 84—86° und mit Bromoform bei 85—87°; ein Gemisch von bei 80° und 52° schmelzenden Esterpräparaten bei der gleichen Temperatur, aber nach 18stündigem Stehen mit Bromoform bei Zimmertemperatur, bei 89—91°. Nach der Behandlung mit Äther schmolz ein bei 74—76° schmelzendes Estergemisch bei der gleichen Temperatur und erlitt keine Änderung bei nochmaliger Behandlung; denselben Schmelzpunkt zeigte der durch Auflösung des γ-Esters in kaltem Äther und sofortiges Verdunsten des Solvens gewonnene feste Rückstand.

Schmelzpunkte von Gemischen aus β- und γ-Ester.

Zu diesen Versuchen wurden die vorher fein pulverisierten Präparate von reinem β- und γ-Ester sehr innig zusammengerieben. Wir teilen die Resultate einer der Versuchsreihen in Tabellenform mit:

Gehalt an γ-Ester	Schmelzpunkt des Gemisches
0 Proz.	(39°) 40—41° (3 Min.)
5,4 „	(39) 40—41 (4 „)
11 „	(39) 40—41 (3 „)
12,5 „	(39) 41—41,5° (4 „)
21,5 „	(42) 43—44° (5 „)

Gehalt an γ-Ester	Schmelzpunkt des Gemisches	
38,9 Proz.	(43°) 46—47°	(4 Min.)
48,6 „	(46) 47—49	(4 „)
61,8 „	(55) 58—59	(5 „)
69,9 „	(61) 64—66	(5 „)
81,0 „	(70) 76—77	(6 „)
92,4 „	(83) 85—86	(6 „)

Molekulargewichte der Formylphenylessigester.

Die folgenden Bestimmungen wurden im Beckmannschen Apparat ausgeführt. Sofort nach Beendigung des Versuches wurde aus einer Probe das Solvens durch Überleitung trockner Luft entfernt und der mit Petroläther behandelte Rückstand zur Schmelzpunktsbestimmung benutzt; in Essigsäure blieb dabei die Substanz etwa 15, in Benzol 30—60 Minuten in Lösung. Im monomeren Zustand liegt das berechnete Molekulargewicht bei 192.

γ-Ester (98—100°).

Lösungsmittel	Substanz	Δ	M	Schmelzpunkt des Rückstandes
Benzol (K = 49)				
13,3549 g	0,0328 g	0,052°	231	95—96°
27,9055	0,0548	0,036	208	92—94

Beim letzten Versuche wurde der Rest der Lösung nach einem Tage zu einer zweiten Bestimmung angewandt, wobei derselbe M-Wert gefunden wurde.

Gemisch von β- und γ-Ester (55°).

Lösungsmittel	Substanz	Δ	M	Schmelzpunkt des Rückstandes
I. Benzol (K = 49)				
33,3850 g	0,2343 g	0,147°	233	73—75°
28,5417 g	0,1258	0,107	201	81—83°
II. Eisessig (K = 39)				
13,2505 g	0,4612 g	0,671°	202	70—71°

In den folgenden Versuchen wandten wir reinen β-Ester (40—41°) und Bromoform an. Der Apparat wurde so eingerichtet, daß das Solvens sich nicht verflüchtigen konnte, und war während der 4tägigen Dauer der Bestimmungen in Eis verpackt. Von Zeit zu Zeit wurde aus Proben von einer gleichzeitig hergestellten und gleich konzentrierten, auch auf 0° gehaltenen Lösung das Bromoform durch Überleiten trockner Luft im Vakuum entfernt, und die festen Anteile der Rückstände zur Schmelzpunktsbestimmung verwandt.

Umwandlung des β-Esters in die γ- und α-Form.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	M	Zeit des Versuches	Schmelzpunkt des Rückstandes
		Bromoform (K = 144)			
44,8424 g	0,0977 g	0,151°	209	30 Min.	
44,8424	0,0977	0,144	218	50 „	96—97°
44,8424	0,0977	0,152	208	70 „	
44,8424	0,0977	0,155	203	90 „	97—99
44,8424	0,0977	0,157	201	210 „	
44,8424	0,0977	0,155	203	1 Tag	98—100°
44,8424	0,0977	0,153	206	2 Tage	
44,8424	0,0977	0,152	208	4 „	nur Öl

Natriumformylphenylessigester.

Nach Wislicenus[1]) entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf α-Ester in ätherischer Lösung ein wenig einer pulvrigen Natriumverbindung, die bei der Behandlung mit Säure nicht Formylphenylessigester liefert, und als Hauptprodukt der Reaktion kugelige Krystallaggregate des α-Natriumderivats. Es wurde zu einem Gemisch von 0,72 g Natriumdraht in 80 g trocknem Äther 6 g reiner α-Ester hinzugefügt. Die Einwirkung ging nur langsam vor sich und es mußte zur schnelleren Fortführung der Reaktion die weiße, das Metall umhüllende Kruste mechanisch entfernt werden; nach einem Tage war alles

[1]) Diese Annalen **291**, 204 (1896).

Natrium in Salz verwandelt. Das Produkt bestand aus krystallinischen Substanzen, zum größten Teil aus Nadeln.

Löst man es in kaltem Wasser und leitet dann einen raschen Strom von CO_2 durch die Lösung, so wird neben wenig *α*- hauptsächlich ein bei etwa 50° schmelzendes Estergemisch gewonnen. Es lag die Vermutung nahe, daß der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff reduzierend auf den Ester wirkt und deshalb als Nebenprodukt ein Natriumderivat des Reduktionsproduktes bildet. Es wurde daher das Salz durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Ester dargestellt. 1,5 g *α*-Ester wurden in 30 ccm Petroläther gelöst, das Gemisch in eine Kältemischung gestellt und 0,45 g (85 Proz. der Theorie) frisch bereitetes Natriumäthylat hinzugefügt. Die Einwirkung fand sofort statt und nach 4 Stunden, während deren das Gemisch mehrere Male gepulvert und gut umgerührt wurde, wurde das Lösungsmittel abgegossen, das Produkt nach dreimaligem Auswaschen mit Petroläther auf einen Tonteller gebracht und im Vakuumexsiccator 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Häufig schied sich beim Stehen aus den Mutterlaugen noch eine weitere Menge des Salzes ab.

0,1740 g Salz gaben 0,0591 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3Na$	Gef.
Na	10,8	11,1

Die Substanz stellt ein homogenes, weißes, krystallinisches, zerfließliches Produkt dar, das sehr löslich in Wasser, wenig in heißem Ligroin ist. Da die wäßrige Lösung die Reaktion auf Alkali mit Phenolphthalein zeigt, versuchten wir das Salz in verdünnter Lösung mit $^n/_{10}$-Oxalsäure, dann mit $^n/_{10}$-Salzsäure unter Anwendung obigen Indicators zu titrieren, allein einige Tropfen der Säure reichten schon aus zur Entfärbung, woraus man schließen darf, daß das Phenolphthalein eine schwächere Säure als der Formylphenylessigester ist. Daher wurde Rosolsäure als Indicator angewandt: 0,1794 g des Natriumsalzes erforderten 0,0252 g Oxalsäure, ber. 0,0377 g.

Hiernach scheint es, als ob Rosolsäure und Formylphenylessigester annähernd gleiche Aciditätskonstanten besitzen. Beim Versetzen der kalten, verdünnten Lösung des Natriumsalzes mit Lösungen der folgenden Mineralsalze entstehen Fällungen der entsprechenden Metallsalze, die, mit Ausnahme des Cadmiumsalzes, mit Schwefelsäure den α-Ester liefern:

Bariumchlorid: Weißes Salz.
Zinksulfat: „ „
Kobaltchlorid: Rötlich gefärbter Niederschlag.
Nickelchlorid: Grünlich weißer Niederschlag.
Cadmiumacetat: Weißes Salz, das mit Säure Öl und Krystalle gibt.
Bleiacetat: Weißer, amorpher Niederschlag.
Quecksilberchlorid: Weißer Niederschlag. Enthält aber das Natriumderivat selbst eine Spur von Natriumäthylat, so ist die Fällung gelb.
Silbernitrat: Weißes Salz, das am Lichte sofort dunkel wird.

Viele der folgenden Versuche wurden mit kleinen Mengen des Natriumsalzes ausgeführt, da die Erscheinungen häufig nur auf diese Weise gut verfolgt werden können.

Fügt man dem trocknen Natriumsalze Schwefel- oder Salzsäure hinzu, so bildet sich zunächst nur Öl, aus welchem aber beim Stehen wenige Krystalle sich ausscheiden. Die Konzentration der Säure übt keinen Einfluß auf das Resultat aus. Komplizierter sind die Erscheinungen beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Salzes. Nach Wislicenus[1]) scheidet sich beim Versetzen der Lösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure nach wenigen Sekunden der flüssige Ester aus; überläßt man aber die Lösung erst 1 Minute sich selbst, so fällt der bei etwa 70° schmelzende Ester heraus; indessen, wenn man bei sehr tiefer Temperatur arbeitet und plötzlich mit eiskalter Säure übersäuert, so erhält man ein Präparat vom ungefähren Schmelzpunkt 100°.[2]) Nach unseren Versuchen entsteht beim

[1]) Diese Annalen **291**, 162, 206 (1896); **312**, 41 (1900).
[2]) Diese Annalen **312**, 41 (1900).

sofortigen Versetzen der kalten verdünnten Lösung nach der Bereitung zunächst ein Öl, das rasch erstarrt; bei der Anwendung kalter und gleichkonzentrierter Lösungen des Salzes und der Säure erhielten wir stets dasselbe Resultat, gleichgültig ob wir die Säure nach 3 Sekunden oder erst nach 1—2 Minuten hinzufügten; die Niederschläge schmolzen über 90°, meistens zwischen 95—100°. Obwohl das Endprodukt dasselbe bleibt, treten allerdings geringe Unterschiede mit der Änderung der Säurekonzentration[1]) und der Art des Zusatzes ein, indem einerseits mit der Verdünnung die Zeit des Übergangs vom flüssigen zum festen Zustand zunimmt, wie auch, wenn man die Salzlösung nicht auf einmal, sondern erst allmählich übersäuert. In Übereinstimmung mit Wislicenus[2]) finden wir, daß die Konzentration der Salzlösung die Natur des freigemachten Produktes beeinflußt; so liefert z. B. eine bei 0° gesättigte Lösung mit einem Überschuß kalter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,36) nur den öligen Ester, während nach zehnfacher Verdünnung mit eiskaltem Wasser das sich zuerst ausscheidende Öl fast sofort ererstarrt (Schmelzpunkt zwischen 90—100°).

Ähnliche Erscheinungen treten bei der Anwendung anderer Säuren auf, wobei die Zeit vor dem Ansäuern gleichfalls keinen Einfluß auf die Natur des Endproduktes ausübte, dagegen die Konzentration der Säuren auf die Geschwindigkeit des Übergangs vom flüssigen zum festen Zustande. In allen Fällen erstarrten die gefällten Esterpräparate vollständig, oder fast völlig, indessen ging unter gleichen Bedingungen die Änderung im Aggregatszustande bei den stärkeren schneller als bei den schwächeren Säuren vor sich. Wir fassen einen Teil der Versuche in Tabellenform zusammen, woraus ersichtlich ist, daß, mit Ausnahme von Phosphor- und Oxalsäure, ein approximativer Zusammenhang zwischen

---

[1]) Eine stärkere Säure als von 1,37 spez. Gew. ist bei diesen Versuchen nicht zur Verwendung gekommen.

[2]) Diese Annalen **312**, 42 (1900).

den Affinitätskonstanten der Säuren und dem Gehalt des festen Produktes an γ-Ester vorhanden ist.

Säure	*Schmelzpunkt*	*Proz. γ-Ester*
H_2SO_4 (V. G. 1,36) . .	95—100°	100
H_2SO_4 (30 Proz.) . . .	96—98	97
H_2SO_4 (5 Proz.)	95—97	96
HCl (1,20 spez. Gew.) . .	88—90	92
HCl (50 Proz.)	90—92	93
HBr (4,5 n)	86—88	90
HNO_3 (50 Proz.). . . .	95—96	96
*$(COOH)_2$ [1])	98—100	99
*$HKSO_4$	96—98	98
H_3PO_4 (kryst.)	92—94	95
H_3PO_4 (30 Proz.) . . .	95—97	97
*CCl_3COOH (Lösung) . .	85—86	89
$CHCl_2COOH$ [2])	75—77	81
*$CH_2ClCOOH$	70—72	76
$CH_3CH(OH)COOH$ . . .	69—71	74
HCOOH (80 Proz.) . . .	66—68	71
C_2H_5COOH	49—53	50
CH_3COOH (50 Proz.) . .	48—50	48
$H_2CO_3(CO_2)$	45—50	45

Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn man den bei der Darstellung des Formylphenylessigesters gewonnenen alkalischen Auszug anwandte. Wir teilen einige der Versuche mit:

Kohlensäure: rasch durch die kalt gehaltene Lösung geleitet, 45—47°,
Essigsäure: 50prozentig, 47—50°,
Ameisensäure: 61—62°,
Chloressigsäure: 72—73°,
Phosphorsäure: 93—95°,
Trichloressigsäure: 83—84°,
Schwefelsäure: 96—98°.

[1]) Die mit dem Sternchen versehenen Säuren kamen in gesättigter, wäßriger Lösung zur Anwendung.

[2]) Bei Dichloressig-, Ameisen-, Propion- und Essigsäure muß ein Überschuß vermieden werden, da die Ester darin leicht löslich sind.

Eisen- und Kupfer-Formylphenylessigester.

Auch im Verhalten des festen oder gelösten Natriumsalzes gegen Eisenchlorid und Kupfersalze meinte Wislicenus[1]) Beweisgründe für die Annahme der Existenz isomerer Natriumderivate gefunden zu haben. In alkoholischer Lösung gibt der α-Ester sowie das Natriumsalz mit Eisenchlorid die tiefviolette, lösliche Ferriverbindung, mit Kupferacetat liefert der α-Ester das grüne α-Kupferderivat, während das Natriumsalz in wäßriger Lösung mit ersterem Reagens eine Fällung des festen Esters und mit Kupfersulfat die des hell bläulichgrünen β-Kupferderivats gibt. Zu unseren Versuchen gebrauchten wir reines, wasser- und salzsäurefreies Eisenchlorid, das in alkoholischer Lösung mit dem α-Ester, sowie mit dem festen oder in Wasser gelösten Natriumsalz stets die tiefviolette Färbung des Ferrisalzes lieferte; die Bildung von festem Ester haben wir nie beobachten können. Es zeigte sich kein Unterschied in der Reaktion, ob man verdünnte oder konzentrierte Salzlösungen und ob man das Reagens sofort, oder erst in einer Minute nach dem Lösen hinzufügte. Verwickelter und zum Teil unverständlich sind die bei der Behandlung des Natriumderivats mit Kupfersalz auftretenden Erscheinungen. Neutralisiert man eine frisch bereitete, eiskalte Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure und fügt man eine kalte Lösung von Kupferacetat hinzu, so fällt ein dunkel graugrüner, körniger Niederschlag heraus, welcher unter dem Mikroskop einheitlich erscheint und mit Säure den α-Ester liefert, welchem einige Krystalle des festen Esters beigemengt wird. In kaltem Alkohol ist das Salz wenig löslich, wird aber dabei sofort grün; im heißen Solvens ist es leicht löslich und beim Erkalten der Lösung scheiden sich hellgrüne Nadeln heraus, die mit Säure nur den flüssigen Ester geben und in ihren sonstigen Eigenschaften und

[1]) Diese Annalen **291**, 212 (1896); **312**, 42 (1900).

im Verhalten sich mit dem α-Derivat als identisch erweisen. Setzt man zu einer in gleicher Weise hergestellten Lösung des Natriumsalzes eine eiskalte Lösung von Kupfersulfat hinzu, so scheidet sich eine hell bläulichgrüne, pulvrige Fällung aus, die mit Säure sofort den festen Ester liefert (Schmelzpunkt zwischen 92 und 98°). Dieses Kupferpräparat ist ebenfalls in kaltem Alkohol nur spärlich löslich, wird aber bald hellgrün; beim Auskochen wird es zu etwa 75—80 Proz. aufgelöst und beim Erkalten der Lösung scheiden sich grüne Nadeln aus, die sich als α-Kupferderivat erweisen. Der in heißem Alkohol unlösliche Teil ist hellblau, enthält organische Materie in sehr geringer Menge und gibt mit Säure nur wenig einer weißen Substanz, die Formylphenylessigester nicht enthält.

Wir untersuchten dann das Verhalten des mittelst Kupferacetats und Sulfats erhaltenen Produktes gegen Benzol. Das erste Produkt ist in der Kälte leicht löslich; beim Einengen der Lösung scheiden sich die grünen Krystalle des α-Kupferderivats aus. Das aus dem Sulfat erhaltene Präparat läßt bei gleicher Behandlung etwa 20 Proz. der oben erwähnten, blauen, größtenteils anorganischen Substanz zurück; beim Verdunsten des Filtrats bei gewöhnlicher Temparatur bleibt ein Gemisch des α-Derivats und wenig eines öligen Körpers zurück, letzterer ist in Petroläther nur zum Teil löslich. Um zu prüfen, ob die Entstehung des festen Esters bei der Behandlung der Kupfersulfatfällung mit Säure durch die Gegenwart des blauen anorganischen Körpers bedingt sei, vermischten wir diesen mit 80 Proz. reinen α-Salzes: allein ein solches Gemisch lieferte mit Schwefelsäure nur den flüssigen Ester. Im Gegensatz zum Kupfersulfat gibt das Chlorid mit dem Natriumsalze in wäßriger Lösung einen grünen Niederschlag, woraus Säure nur flüssigen Ester freimacht. Es ist hervorzuheben, daß das Natriumderivat sich gegen Kupfersalze gleich verhält, ob die Lösungen sofort oder erst nach einigen Mi-

nuten zur Anwendung kommen. Auch zeigten die verschiedenen Kupferpräparate beim längerem Aufbewahren, entgegen dem Verhalten des β-Kupferderivats von Wislicenus[1]), keine Änderung in ihren physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

Newton Centre, Mass. U.S.A.

Über zwei neue Bildungsweisen von Farbstoffen der Pyroningruppe;

von *J. Biehringer.*

(Nach Versuchen von *R. Glücksberg* und *A. Tanzen.*)

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingelaufen am 11. Juni 1912.).

Die im Jahre 1889 von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld und der Firma A. Leonhardt & Co. aufgefundenen roten, in Lösung gelb fluorescierenden Pyroninfarbstoffe werden durch Kondensierung von 1 Mol eines fetten oder aromatischen Aldehyds oder der entsprechenden Carbonsäure mit 2 Mol Dialkyl-m-aminophenol, Abspaltung von Wasser aus der entstandenen Verbindung unter Schließung des Pyronringes und Oxydation der so erhaltenen Leukobase zum Farbstoff gewonnen.[2])

Neben dieser Bildungsweise, welche aus den Formelbildern der aufeinander folgenden Reaktionen leicht zu

---

[1]) Diese Annalen **291**, 163 (1896).

[2]) Vgl. J. Biehringer, Journ. prakt. Chem. (2) **54**, 217 (1896). R. Möhlau und P. Koch, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2896 (1894). R. Gnehm und R. Schüle, diese Annalen **299**, 356 (1899).

verstehen ist, haben wir zwei neue Entstehungsweisen gefunden, welche sich nicht voraussehen ließen, nämlich:

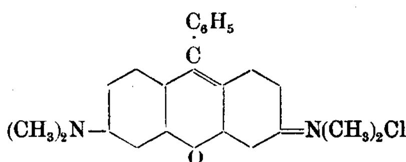
1. die Bildung des Tetramethylbenzopyronins bei Kondensation von Benzil mit Dimethyl-m-aminophenol,

2. die Bildung des symmetrischen Dimethylformopyronins durch Selbstkondensierung des Dimethyl-m-aminophenols bei höherer Temperatur.

Über sie soll auf den folgenden Blättern berichtet werden.

I. Die Bildung von Tetramethylbenzopyronin aus Benzil und Dimethyl-m-aminophenol.

Wenn aus Benzil beim Zusammenschmelzen mit Dimethyl-m-aminophenol in einer Kohlensäureatmosphäre ein Farbstoff erhalten wird, der nach seiner Zusammensetzung, seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig mit dem von Heumann und Rey[1]) aus Benzotrichlorid und Dimethyl-m-aminophenol gewonnenen Tetramethylrosamin übereinstimmt, so ist dies bloß unter



Tetramethylrosamin

der Voraussetzung möglich, daß das Benzil in der Schmelze gespalten wird. Tatsächlich ist ein Zerfall des letzteren, unter gleichzeitiger Reduktion und Oxydation, in Benzaldehyd und Benzoesäure mehrfach beobachtet worden, und zwar bei Behandlung mit schwach alkalischen Mitteln, mit Silberoxyd und Wasser[2]), mit konz. Sodalösung und etwas Cyankalium, ferner mit Alkoholen bei Gegenwart von etwas Cyankalium, wobei neben Benz-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3002 (1889).

[2]) H. Klinger und W. Martinoff, diese Annalen **389**, 237 (1912).

aldehyd, bzw. Benzoin, Benzoesäureester entsteht.[1]) Auch bei neunstündigem Erhitzen mit Anilin auf 220° wird Benzanilid und Bittermandelöl aus ihm erhalten.[2]) Daß in unserem Falle, vielleicht unter dem Einflusse des schwach alkalischen Dialkyl-m-aminophenols[3]), eine ähnliche Spaltung des Benzils stattfinden muß, beweist die große Menge Benzoesäure, die in der Farbstoffschmelze neben Benzoin aufgefunden wurde.

Aus dem Vorhandensein von Benzoin in der Reaktionsmasse könnte auch der Schluß gezogen werden, daß das aus Benzil wahrscheinlich durch die Reduktionswirkung des Dimethyl-m-aminophenols[4]) über das Stilbendiol[5]) entstehende Benzoin, woraus gleichfalls unter gewissen Bedingungen Benzaldehyd und andere Benzylidenverbindungen entstehen[6]), die Bildung des Benzopyronins veranlasse. Indessen zeigte ein Gemisch von 1 Mol Benzoin und 2 Mol Dimethyl-m-aminophenol, in einem ins Wasserbad tauchenden Kolben unter Kohlensäure erhitzt, nach 16stündigem Erwärmen bloß eine schwach rosenrote Färbung. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° entsteht ein roter, in Weingeistlösung gelb fluorescierender Farbstoff, während bei Benzil dazu Wasserbadtemperatur genügt. Desoxybenzoin (6 g) liefert, mit Dimethyl-m-aminophenol (10 g) 6 Stunden lang bei 150° geschmolzen, ebenfalls einen solchen Farbstoff.

Experimentelles.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete eine Patentanmeldung der Farbenfabriken vorm. Friedrich

---

[1]) Fr. Jourdan, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 658 (1883); vgl. A. Michael und G. M. Palmer, Jahresber. für **1885**, 585.

[2]) M. Siegfeld, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2600 (1892).

[3]) Die wäßrige Lösung des Dimethylaminophenols reagiert schwach alkalisch.

[4]) Biehringer, a. a. O. 222.

[5]) J. Thiele, diese Annalen **306**, 97, 142 (1899).

[6]) Zinin, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1207 (1873). H. Vogtherr, ebenda **25**, 636 (1892). E. Knoevenagel und J. Arndts, ebenda **35**, 1982 (1902).

Bayer & Co., betreffend die Darstellung roter Farbstoffe aus Benzil durch Kondensierung mit Dialkyl-m-aminophenolen.[1])

Für die Darstellung erwies sich folgendes Verfahren am vorteilhaftesten: 22 g Benzil (1 Mol) und 30 g Dimethyl-m-aminophenol (2 Mol)[2]), welches unter stark vermindertem Druck umdestilliert war, wurden gut miteinander verrieben und in einem Kolben, durch den zur Verhütung der Oxydation des Aminophenols Kohlensäure geleitet wurde, im kochenden Wasserbade 4—5 Stunden erhitzt. Der roten Schmelze konnte zunächst durch warme verdünnte Sodalösung Benzoesäure (5 g vom Schmelzp. 122°) entzogen werden, dann durch abwechselnde Behandlung mit heißer starker Salzsäure und Wasser bis zur Erschöpfung der Farbstoff. Der Löserückstand besteht aus Benzoin, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 136° erhalten wurde (3,2 g).

Aus den vereinigten salzsauren Lösungen schied sich beim Stehen über Nacht die Hauptmenge des Farbstoffs als Chlorhydrat in krystallinischer Form ab; der Rest wurde ausgesalzen. Die Ausbeute war 10 g.

Die Farbstoffbase. Die aus den sauren Lösungen der Schmelze durch Ammoniak auszufällende Base stellt nach dem Trocknen ein dunkelrotes Pulver vor, welches sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig mit blauroter Farbe und starker rotgelber Fluorescenz löst. Von kaltem Wasser wird es nicht, von heißem Wasser nur wenig aufgenommen; Äther, Ligroin, Toluol, Xylol sind ohne Wirkung. Die Base krystallisiert nicht. Erwärmt man die rohe Schmelze gelinde mit 10 prozentiger Natronlauge und gießt ab, so ist die erhaltene Flüssigkeit erst

---

[1]) Patentanmeldung F 4520 vom 24. Dezember 1889. (Friedländer, Fortschritte usw. 2, 88 (1891).

[2]) Das Dimethyl-m-aminophenol verdanken wir der Güte der Elberfelder Farbenfabriken und der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

ungefärbt, wird aber nach einiger Zeit tiefrot und scheidet beim Verdünnen einen Niederschlag ab, der größtenteils aus der Farbbase besteht, daneben aber noch geringe Mengen der durch Petroleumbenzin ausziehbaren Leukobase enthält.

Bei der Oxydation des Farbstoffs in heißer, verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat wurde **nur** Benzoesäure (Schmelzp. 122°) erhalten.

Chlorhydrat. Man erhält es in roten, stahlblau glänzenden Nadeln aus der Lösung der reinen Base in verdünnter Salzsäure bei längerem Stehen, oder beim Fällen durch tropfenweise zugesetzte gesättigte Kochsalzlösung, darauffolgendes Erwärmen und Abkühlen. Kochsalzlösung fällt es auch aus der stark verdünnten weingeistigen Lösung der freien Base unter Umsetzung. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton gewinnt man es in aschefreien Nadeln vom Schmelzp. 258°, welche sich nicht völlig verbrennen ließen.[1])

0,1504 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 16° und 751,5 mm Druck.
0,1588 g „ 0.0596 AgCl (Carius).
0,3020 g „ 0,1156 AgCl.
0,3846 g, in 40,405 g absol. Alkohol, ergaben Δ = 0,03° (nach Landsberger).

	Ber. für $C_{23}H_{23}ON_2Cl$	Gef.	
N	7,4	7,48	
Cl	9,37	9,28	9,46
M	378,5	330	

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und fluoresciert nicht; auf Zusatz von Wasser wird sie rot und zeigt gelbe Fluorescenz.

Chloroplatinat. Man löst ganz reines Chlorhydrat in wenig Wasser, setzt Platinchloridchlorwasserstoffsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbade und läßt über Nacht

---

[1]) Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach dem von F. W. Küster und A. Stallberg [diese Annalen 278, 214 (1894)] abgeänderten Verfahren Messingers wurden 71,86 und 71,97 Proz. C statt der berechneten 72,91 Proz. erhalten. Die Verbrennung im Rohr ergab noch niedrigere Werte.

stehen. Die ausgefallenen feinen, dunkelroten Nadeln werden mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1064 g gaben 0,0190 Pt.

	Ber. für $(C_{23}H_{28}ON_2)_2PtCl_6$	Gef.
Pt	17,84	17,85

Nitrat. Die Lösung des Chlorhydrats gibt nach Zusatz gesättigter Kalisalpeterlösung allmählich einen flockigen Niederschlag des Nitrats. Getrocknet, schießt letzteres aus heißem Weingeist beim Abkühlen in roten glänzenden Nadeln an.

0,1638 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 23° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{28}ON_2.NO_3$	Gef.
N	10,37	10,31

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester.

Pikrat. Man fällt es aus der Lösung des Chlorhydrats durch gesättigte wäßrige Pikrinsäurelösung in gelinder Wärme, filtriert sofort, kocht mehrmals mit Ligroin zur Entfernung etwa beigemengter Pikrinsäure aus, und löst es in Weingeist, woraus es in grüngelben, stark glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 187° krystallisiert.

0,1748 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 23° und 734 mm Druck.
0,1696 g „ 18,2 ccm „ „ 15° „ 742 mm „ .

	Ber. für $C_{23}H_{23}ON_2.OC_6H_2(NO_2)_3$	Gef.	
N	12,27	12,01	12,20

Das Pikrat löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Aceton, während es von Äther, Ligroin, Toluol, Xylol nicht aufgenommen wird.

Die Leukobase. Da die durch Reduktion auf nassem Wege erhaltene Leukoverbindung sich an der Luft sehr leicht oxydiert, wurde sie besser auf trocknem Wege in folgender Weise hergestellt. 3 g des rohen Farbstoffs wurden mit etwa 2 g feinen, mit Salzsäure ausgekochten Sandes zusammengerieben und dann in einer kleinen, schwer schmelzbaren Retorte mit 20 g

Zinkstaub und 20 g feingepulverten Natronkalks innig durch Schütteln gemischt. Die Retorte wird mit einer gekühlten Kugelvorlage versehen und anfänglich schwach, zuletzt stark erhitzt. Erst geht Wasser über; dann folgen gelbe Dämpfe, welche sich in den kühleren Teilen zu einem feinen, gelben, krystallinischen Sublimat verdichten (Ausbeute 0,8 g). Aus Fuselöl krystallisiert es erst in kleinen Nadeln, dann in seidenglänzenden Blättchen, welche nach mehrmaligem Umlösen aus Fuselöl, dann aus Benzol bei 225° unter Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0,2247 g gaben 0,6588 CO_2 und 0,1417 H_2O.
0,4140 g „ 1,2168 CO_2 „ 0,2598 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{24}ON_2$	Gef.	
C	80,17	79,95	80,15
H	7,03	7,05	7,02

Die Leukobase ist auch aus der Farbstoffschmelze zu isolieren. Zu dem Ende befreit man die aus dem rohen Chlorhydrat durch Sodalösung ausgefällte und getrocknete Base durch Behandeln mit wenig kaltem Aceton von dem Hauptteil der Farbbase und löst den Rückstand in heißem Aceton, woraus nur die Leukobase in Nadeln auskrystallisiert. Beim Umkrystallisieren nimmt ihre Löslichkeit immer mehr ab.

0,1671 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 22° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{24}ON_2$	Gef.
N	8,1	8,03

Die so gewonnene Leukobase wird an der Luft sehr rasch rot.

Es blieb nun noch übrig, die Übereinstimmung des im vorstehenden beschriebenen Farbstoffs mit dem Tetramethylrosamin von Heumann und Rey oder Tetramethylbenzorhodamin der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) und ferner mit dem aus Bittermandelöl und Dimethyl-m-aminophenol herzustellenden Benzopyronin festzustellen.

[1]) D.R.-P. 56018 (Friedländer, Fortschritte 3, 167 (1896).

Zu dem Zwecke mußte die Untersuchung von **Heumann** und **Rey** erst vervollständigt werden. Die Darstellung des Rosamins geschah nach der dort angegebenen Vorschrift; nur wurde zur Mäßigung der Reaktion Toluol zugesetzt. Das so gewonnene Chlorhydrat, wofür kein Schmelzpunkt angegeben ist, wurde aus Aceton umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt wies zuerst einen niedrigeren Schmelzpunkt (180°) und höheren Chlorgehalt auf als das Chlorhydrat des Farbstoffs aus Benzil.[1]) Aber nach mehrmaligem Umlösen stieg der Schmelzpunkt der Substanz auf 255° und blieb unverändert, als ihr von dem Chlorhydrat des Farbstoffs aus Benzil zugemischt wurde. Der Chlorgehalt stimmte nun ebenfalls überein.

0,1718 g Rosamin gaben 0,0646 AgCl.
0,3518 g „ „ 0,1340 AgCl.

	Ber. für $C_{23}H_{23}ON_2Cl$	Gef.	
Cl	9,37	9,30	9,42

Auch nach der Farbe und Fluorescenz der Lösungen, ihren sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, so ihrem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, sind beide Farbstoffe völlig identisch. Die Vergleichung ihrer Absorptionsspektren wird weiter unten besprochen werden.

Desgleichen zeigt das Pikrat des Heumannschen Rosamins, auf die früher beschriebene Art hergestellt, dieselben grüngelben Nadeln vom Schmelzp. 187°, wie das pikrinsaure Salz des Farbstoffs aus Benzil. Auch die Leukobase, in der gleichen Weise durch Destillation des rohen Chlorhydrats mit Zinkstaub und Natronkalk unter Sandzusatz gewonnen, verhielt sich genau wie diejenige des Farbstoffs aus Benzil und schmolz nach der Reinigung durch Umkrystallisieren ebenfalls bei 225°.

Benzopyronin aus Benzaldehyd. Die Darstellung des Benzopyronins aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-amino-

---

[1]) Das verwendete Benzotrichlorid enthielt auch Chlor im Kern (ber. 54,44, gef. 55,76 u. 55,84 Proz.).

phenol ist bereits früher durchgeführt worden, ergab aber eine Benzopyroninmonosulfosäure, weil beim Erhitzen des Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethyl-m-aminophenol mit konz. Schwefelsäure zur Schließung des Pyronrings zugleich Sulfurierung statthat.[1]) Da es nicht gelang, diese Sulfogruppe abzuspalten, weder durch mehrstündiges Einleiten überhitzten Wasserdampfes in den mit Schwefelsäure 1:5 zu einem dünnen Brei angerührten Farbstoff, noch durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr bis auf 200°, so wurde das Benzopyronin nach dem Patent Nr. 62574 der Elberfelder Farbenfabriken[2]) dargestellt.

Eine Lösung von 27,4 g Dimethyl-m-aminophenol (2 Mol) und 30 g Chlorzink in 20 ccm Salzsäure (d = 1,19) wurde in einem Kölbchen im siedenden Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure erhitzt, innerhalb 6 Stunden mit 10,6 g Bittermandelöl (1 Mol) aus einem Tropftrichter versetzt, und noch einen Tag lang erwärmt. Die erhaltene gelbbraune Schmelze wurde hierauf unter Luftzutritt und stetem Umrühren allmählich bis auf 200° erhitzt, wobei sie rot und immer zähflüssiger wird. Dann wurde sie in verdünntem Weingeist aufgenommen, filtriert, zur Vollendung der Oxydation mit etwas Natriumnitritlösung versetzt, und abermals filtriert. Aus der roten, gelb fluorescierenden Lösung wurde der Farbstoff durch Zusatz einer gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad als Pikrat abgeschieden. Aus weingeistiger Lösung schießt es in den schon mehrfach erwähnten grüngelben Prismen an, welche nach mehrmaligem Umlösen bei 187° schmolzen.

Damit ist, wie auch zu erwarten war, der experimentelle Nachweis geliefert, daß aus Benzotrichlorid und Benzaldehyd mit Dimethyl-m-aminophenol ein und dasselbe Benzopyronin entsteht.

---

[1]) Biehringer, a. a. O. S. 250ff.

[2]) Friedländer, Fortschritte usw. **3**, 98 (1896).

Spektralanalytische Vergleichung der Chlorhydrate des Benzopyronins aus Benzil und aus Benzotrichlorid.

Die Identität beider Farbstoffe wurde schließlich noch durch die Absorptionsspektren ihrer alkoholischen Lösungen bei steigender Verdünnung nachgewiesen. Um auch den ultravioletten Teil des Spektrums heranziehen zu können, wurde ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph benutzt. Als Lichtquelle diente die Bogenlampe, welche R. Meyer und O. Fischer[1]) in ihrer Untersuchung über die Absorptionsspektren von Phthaleinsalzen beschrieben haben, zur Aufnahme der Lösungen ein Quarztrog von 10 mm Schichtdicke. Die Absorptionsspektren wurden auf Perutzsche Perchromoplatten[2]) photographiert, indem bei konzentrierten Lösungen 15″, bei den verdünnten 10″ belichtet wurde. Zum Vergleich wurde auf jeder Platte oben und unten, d. h. am Anfang und Ende jeder Versuchsreihe, das Spektrum einer Quarz-Quecksilberbogenlampe photographiert, dessen Wellenlängen nach den Tabellen in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie[3]) bestimmt waren. Die Messungen der Spektren wurden an den photographischen Negativen ausgeführt, weil bei diesen die Grenzen der Absorptionsbanden viel deutlicher zu beobachten sind, als an den Positiven.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Absorption bei zunehmender Verdünnung. Es bedeuten dabei nach dem Vorgange von R. Meyer und O. Fischer die ausgezogenen Linien die Absorptionsbanden, deren Grenzen in Wellenlängen $\mu\mu$ angegeben sind, die punktierten Linien die hellen Teile des Spektrums, worin keine Absorption stattfindet.

Die erhaltenen Werte wurden weiter in ein Koordinatensystem eingetragen (Fig. 1). In letzteres sind, um eine bessere Darstellung zu ermöglichen, anschließend

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1944 (1911).

[2]) Biehringer, in E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden I, 621 Anm. (Berlin und Wien 1910).

[3]) 5. Bd. S. 538ff. (Leipzig 1910).

an das Verfahren von R. Meyer und K. Marx[1]) statt der Verdünnungen die Logarithmen der Konzentrationen, welch letztere wegen ihrer Kleinheit mit 1 Million multipliziert worden waren, als Ordinaten eingezeichnet, als Abszissen die Grenzen der Absorptionsstreifen in Wellenlängen $\mu\mu$.

Verdünnung	Konzentration × 10^6	log	Grenzen der Absorptionsbanden in Wellenlängen $\mu\mu$
1:100	10 000	4,0	……610——
1:200	5 000	3,7	……605——
1:400	2 500	3,4	……600——
1:800	1 250	3,1	……597——
1:1600	625	2,8	……595—458……436—385……379—
1:3200	312	2,5	……590—460……410—385……376—
1:5000	200	2,3	……585—480……370—338……320—
1:10000	100	2,0	……580—493……312—
1:20000	50	1,7	……577—495……296—
1:40000	25	1,4	……575—535……269—
1:160000	6	0,8	……560—550……244—

Die beiden Benzopyronine verschiedener Herkunft gaben dabei genau übereinstimmende Werte.

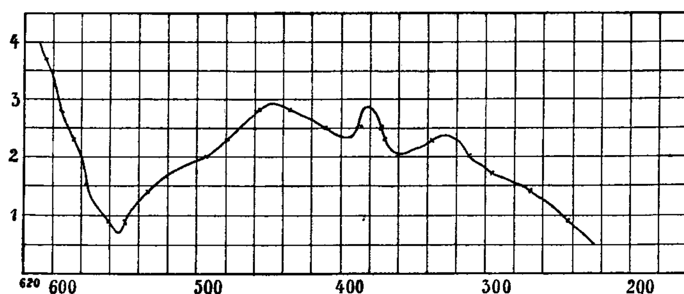


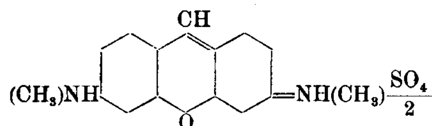
Fig. 1.

II. Die Bildung von symmetrischem Dimethylformopyronin durch Selbstkondensation des Dimethyl-m-aminophenols.

Bei der Reinigung des Dimethyl-m-aminophenols durch Vakuumdestillation sowie bei längerem Erhitzen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2448 (1908).

desselben auf dem Wasserbade erhält man eine rotgefärbte Schmelze, welche sich gleich den Pyroninen in verdünnten Säuren mit roter Farbe und starker gelber Fluorescenz löst. Auch das rohe Dimethyl-m-aminophenol, welches schwarze, auf der Oberfläche und Bruchfläche rötlich schimmernde krystallinische Stücke bildet, zeigt beim Lösen in verdünnten Säuren die gleiche Erscheinung. Durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180—200° gelingt es, den fraglichen Farbstoff in größerer Menge zu bekommen.[1]) Die Untersuchung hat ergeben, daß in ihm ein symmetrisches Dimethylformopyronin von folgender Formel vorliegt, identisch mit dem aus Formaldehyd und Monomethyl-m-aminophenol zu gewinnenden Farbstoff:



Es handelt sich hier also um eine ähnliche Reaktion wie bei der Entstehung des Methylvioletts aus Dimethylanilin durch verschiedene Oxydationsmittel und der Bildung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan aus Dimethylanilin durch längeres Erhitzen mit Chlorzink, Salzsäure oder Benzoesäure unter Luftzutritt.[2])

Die konz. Schwefelsäure wirkt bei der Reaktion einesteils kondensierend und wasserabspaltend, andern-

---

[1]) Durch Zusatz von etwas Glyoxal wird die Ausbeute ebenfalls erhöht, jedoch in geringerem Maße als durch die konz. Schwefelsäure. Zuerst wurde das Glyoxal (1 Mol) mit Dimethyl-m-aminophenol (4 Mol) zusammengeschmolzen, um zu prüfen, ob es mit letzterem in ähnlicher Weise wie Benzil reagiere, aber auch nach 5stündigem Erhitzen auf 150° größtenteils unverändert zurückgewonnen. Indessen war die dabei auftretende Farbstoffbildung stärker als bei Anwendung von Dimethyl-m-aminophenol für sich und blieb dies auch, als bei einem weiteren Versuch nur eine ganz kleine Menge Glyoxal (0,1 g auf 20 g Aminophenol) angewandt wurde.

[2]) J. Walter, Zeitschr. f. Farbenindustrie **10**, 17, 33 (1911).

teils oxydierend, worauf schon die massenhafte Entwicklung von schwefliger Säure hinweist.

Experimentelles.

10 g feinzerriebenes Dimethyl-m-aminophenol werden unter Rühren langsam in einen mit der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure beschickten Kolben eingetragen, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wurde, und sodann das Ganze im Ölbade erwärmt. Bei 110—120° beginnt sich Schwefeldioxyd zu entwickeln, dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Ist letztere auf 160 bis 170° gekommen, so wird sie 5—6 Stunden unverändert gehalten, bis die Schwefeldioxydabgabe aufhört und die Farbe und Fluorescenz einer gezogenen Probe in Weingeistlösung sich nicht mehr vertieft.[1]) Die zähflüssige Reaktionsmasse wird unter Umrühren in Wasser eingetragen und die entstehende Lösung mit der berechneten Menge calcinierter Soda neutralisiert. Die sich abscheidende Farbstoffbase wird sofort filtriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der ablaufenden Flüssigkeit nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurden so 6—7 g eines blauroten Pulvers gewonnen[2]), welches neben der Farbbase noch etwas Leukobase enthielt. Durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure und Zugabe von etwas Eisenchloridlösung zur filtrierten Flüssigkeit wird die Farbstoffbildung vollständig.

Die Farbstoffbase löst sich sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren mit blauroter Farbe und orangegelber Fluorescenz und wird durch Zusatz von Natriumacetatlösung wieder abgeschieden. Die Lösung in Eisessig

---

[1]) Bei größeren Mengen ist entsprechend länger oder höher (auf 195—200°) zu erhitzen. Wird die Temperatur über 220° gesteigert, so bildet sich neben viel Harz ein roter, aber grün fluorescierender Farbstoff.

[2]) Das Diäthyl-m-aminophenol gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure einen Farbstoff, welcher dem oben beschriebenen in allen Stücken gleicht. Die Farbbase wurde indessen nur als bräunlich gefärbte, harzige Masse erhalten.

wird durch Wasser, noch leichter durch Natriumacetatlösung, welche die an sich schwache Ionisation der Essigsäure noch mehr zurückdrängt, gefällt. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird sie nicht, wie das am Methankohlenstoffatom phenylierte Benzopyronin, durch Kochsalz als Chlorhydrat abgeschieden, sondern nur nach vorherigem Zusatz von konz. Zinnchlorür- oder Zinkchloridlösung als Doppelsalz, welches von Wasser leicht aufgenommen wird und erst auf Zusatz von etwas Säure kräftig fluoresciert. Beide Doppelsalze waren nicht zur Krystallisation zu bringen. Auch die aus der Lösung der Chlorzinkverbindung vermittelst Ammoniak abgeschiedene, nach dem Abfiltrieren gut ausgewaschene Base krystallisiert nicht.[1]) Sie wird von kaltem Wasser nicht, von heißem wenig gelöst.

Das Chlorzinkdoppelsalz färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle mit schönem blaustichig-rotem Farbenton.

Leukobase. Ihre Darstellung geschah in ganz ähnlicher Weise wie beim Benzopyronin aus Benzil. 5 g roher Farbstoff, 2 g reiner Sand und 25 g Zinkstaub wurden miteinander innig verrieben, in eine kleine schwerschmelzbare Retorte gefüllt und mit 25 g feingepulverten Natronkalks durch Schütteln gut gemischt. Die mit einer Vorlage verbundene Retorte wurde anfänglich mit rußender, dann mit starker entleuchteter Flamme erhitzt, wobei etwa 1 g eines gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Sublimats erhalten wurde.[2]) Aus Weingeist schießt es an in schimmernden, schwach rosenroten, beiderseits zugespitzten Nadeln vom Schmelz-

---

[1]) Ist der Farbstoff nicht, wie oben erwähnt, durch Eisenchlorid völlig oxydiert worden, so scheidet sich aus der tiefroten weingeistigen Lösung der Base beim Stehen die noch vorhandene Leukobase in Krystallen ab, welche trotz mehrmaligen Umlösens nicht ganz farblos zu bekommen waren und bei 191° schmolzen.

[2]) Bei der Destillation entwich Ammoniak, das in bekannter Weise als Platinsalmiak nachgewiesen wurde.

punkt 192—193°.[1]) Die Verbindung wurde lufttrocken analysiert.

0,1619 g lieferten 0,4472 CO_2 und 0,0982 H_2O.
0,1876 g „ 0,5184 CO_2 „ 0,1152 H_2O.
0,1582 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 24° u. 754,5 mm Druck.
0,1521 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 23,5° u. 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2$	Gef.	
C	74,96	75,34	75,36
H	6,74	6,78	6,87
N	11,68	12,17	12,03

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1870 g ergaben, in 25,360 Chloroform (K = 35,9°) gelöst, im Landsbergerschen Apparat $\Delta = 0{,}12°$. Die Lösung färbte sich während der Ausführung der Bestimmung allmählich rot.

	Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2$	Gef.
Molgew.	240,17	220,6

Auf nassem Wege läßt sich die Leukobase erhalten, wenn man die in verdünnter Salzsäure gelöste Farbbase nach und nach mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung versetzt und nach kurzem Kochen filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich alsbald das Chlorzinkdoppelsalz der Leukobase in guter Ausbeute als weißer Niederschlag ab, dessen wäßrige Lösung durch Natronlauge zerlegt wird. Die so erhaltene Base ist ebenso, wie beim Leukobenzopyronin, viel leichter oxydierbar als die auf trocknem Wege gewonnene, und wird nach mehrmaligem Umlösen aus Weingeist unter Zusatz von Tierkohle in langen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 193° bekommen.

Chloroplatinat. Die ganz reine krystallisierte Leukobase wird in wenig 20 prozentiger Salzsäure gelöst und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Chlorplatinat fällt in hellgelblichen Nadeln aus, die nach einiger Zeit etwas dunkler werden.

---

[1]) Der Farbstoff, welcher aus Diäthyl-m-aminophenol durch Selbstkondensierung gewonnen wird, liefert bei der obigen Destillation ein Öl, das gegen den Luftsauerstoff viel empfindlicher ist, als die Methylverbindung.

0,1682 g gaben 0,0498 Pt.

	Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2 . H_2PtCl_6$	Gef.
Pt	29,9	29,6

Es hat mithin eine analoge Zusammensetzung, wie das Chloroplatinat der Leukobase des Tetramethylformopyronins.[1])

Zur Kontrolle wurde endlich das symmetrische Dimethylformopyronin aus Formaldehyd und Monomethyl-m-aminophenol in bekannter Weise synthetisch dargestellt.

6,1 g (2 Mol) Monomethyl-m-aminophenol[2]), in 50 ccm Weingeist gelöst, werden annähernd bei 0° mit 5 g 30 prozentiger Formaldehydlösung (1 Mol) vermischt, 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann erst 5 Stunden lang auf 50° erwärmt. In dieser Zeit scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus[3]), welcher von Säuren und Alkalien leicht aufgenommen wird, aber an Luft und Licht sich in ganz kurzer Zeit dunkelrot färbt. Er wurde daher sofort nach dem Abfiltrieren in konz. Schwefelsäure gelöst und während 5 Stunden auf 120° erhitzt, wobei ebenfalls rasch die dunkelrote Färbung eintritt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen und zur Oxydation etwa vorhandener Leukobase mit ganz wenig Eisenchlorid erwärmt. Die durch calcinierte Soda aus der Lösung ausgefällte Farbstoffbase stellt nach dem Trocknen ein blaurotes Pulver vor, welches der durch Selbstkondensierung des Dimethyl-m-aminophenols erhaltenen Farbbase äußerlich völlig gleicht. Die Ausbeute betrug 4 g.

Aus der salzsauren Lösung, welche die rote Farbe und gelbe Fluorescenz der Pyronine zeigt, kann der Farbstoff ebenfalls durch Kochsalz allein nicht ausgeschieden werden, sondern erst nach Zugabe konz.

---

[1]) Biehringer, a. a. O. S. 231.

[2]) J. Biehringer und A. Tanzen, Chem.-Zeitung (Coethen) **36**, 389 (1912).

[3]) Erwärmt man gleich, so erhält man eine braune schmierige Abscheidung.

Chlorzinklösung als Chlorzinkdoppelsalz, das auch keine Neigung zur Krystallisation aufwies.

Die Leukobase. Um schließlich zu einer für die Identifizierung geeigneten Verbindung zu gelangen, wurde in der früher beschriebenen Weise die Leukobase dargestellt. Dazu dienten 5 g roher Farbbase, welche genau ebenso, wie früher auseinandergesetzt, mit Sand, Zinkstaub und gepulvertem Natronkalk gemischt und destilliert wurde. Erhalten wurde nicht ganz 1 g eines gelblichen krystallinischen Sublimats, das aus Weingeist in schwach rosarot gefärbten Nadeln anschoß. Ihr Schmelzpunkt lag bei 192°.

0,2030 g gaben 0,5608 CO_2 und 0,1246 H_2O.
0,1850 g „ 20 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2$	Gef.
C	74,96	75,34
H	6,74	6,87
N	11,68	12,09

Die Leukobase stimmt demnach in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit der Leukobase des durch Selbstkondensation von Dimethyl-m-aminophenol erhaltenen Farbstoffs vollständig überein.

Spektralanalytische Vergleichung der Chlorzinkdoppelsalze beider Farbstoffe.

Die Untersuchung wurde genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie bei den beiden Benzopyroninen verschiedener Herkunft. Die schwachen Absorptionsstreifen im ultravioletten Teile des Spektrums, welche beim Entwickeln der photographischen Platten sichtbar waren, wurden durch das Fixieren zerstört, so daß bloß die Absorptionsbanden im sichtbaren Teile des Spektrums zum Vergleiche benutzt werden konnten.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Längsreihe die Verdünnungen, in der zweiten die zugehörenden Absorptionsspektren in der schon früher erwähnten Weise angeführt.

Verdünnnung	Grenzen der Absorptionsbanden in Wellenlängen $\mu\mu$
1 : 1600	. . . 590—535 . . .
1 : 3200	. . . 590—550 . . .
1 : 6400	. . . 590—560 . . .

Beide Zahlenreihen wurden ferner in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei als Ordinaten die Verdünnungen, als Abszissen die Wellenlängen eingezeichnet sind (Fig. 2).

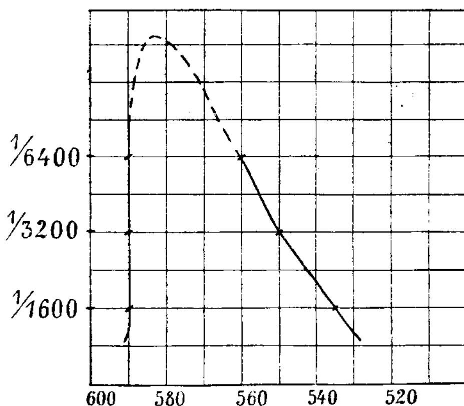


Fig. 2.

Die erhaltenen Absorptionsspektren sind für die beiden Farbstoffe, den durch Selbstkondensierung von Dimethyl-m-aminophenol erhaltenen und das Dimethylformopyronin aus Formaldehyd und Monomethyl-m-aminophenol völlig gleich, so daß also auch dadurch die Bildung dieser Verbindung beim Erhitzen von Dimethyl-m-aminophenol für sich oder besser mit konz Schwefelsäure bewiesen wird.

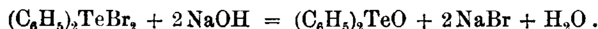
Über aromatische Telluroniumdihalogenverbindungen und deren basische Spaltungsprodukte;

von *Karl Lederer.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Brüssel.]

(Eingelaufen am 12. Juni 1912).

Die ersten Mitteilungen über aromatische Tellurverbindungen verdanken wir Krafft und seinen Schülern. Durch Einwirkung von Brom auf Diphenyltellurid erhielten Krafft und Lyons[1]) das Diphenyltelluroniumdibromid, $(C_6H_5)_2Te + Br_2 = (C_6H_5)_2TeBr_2$. Zeiser[2]) stellte ebenso die Ortho- und Paratolylverbindungen, Lyons und Bush[3]) das Di-α-naphthyltelluroniumdibromid dar, sowie durch Einwirkung von Chlor auf Diphenyltellurid und Di-α-naphthyltellurid die entsprechenden Dichloride. Krafft und Lyons[4]) erhielten durch Einwirkung von Natronlauge auf Diphenyltelluroniumdibromid das Diphenyltelluroniumoxyd.



$$(C_6H_5)_2TeBr_2 + 2\,NaOH = (C_6H_5)_2TeO + 2\,NaBr + H_2O\,.$$

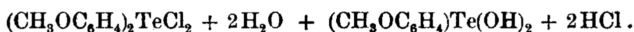
Das Zwischenglied zwischen den Dihalogenverbindungen und dem Oxyd, die basischen Salze, sind nicht bekannt. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich in der Hauptsache mit diesen Verbindungen.

Auf Veranlassung von Michaelis studierte Rust[5]) die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenoläther und Ketone. Diese Arbeit wurde von Rohrbaech[6]) fortgesetzt. — Dabei gelangte man zu Verbindungen vom Typus R_2TeCl_2. Rust gibt an, daß Dichlortelluranisol

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1770 (1894).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1670 (1895).
[3]) Am. soc. **30**, 834 (1908).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1770 (1894).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2828—2834 (1897).
[6]) Diese Annalen **315**, 9—18 (1901).

mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln in die Dihydroxylverbindung übergeht.



$$(CH_3OC_6H_4)_2TeCl_2 + 2H_2O + (CH_3OC_6H_4)Te(OH)_2 + 2HCl.$$

Er vermutet dies auch beim Dichlortellur-p-anisylmethylketon. In seiner Dissertation[1]) macht er Angaben, die er in den Berichten nicht erwähnt. Nach ersterer gehen auch die Dibromide und Dijodide der Anisolverbindung mit Wasser in die Dihydroxylverbindung über. Weitere Angaben findet man in dieser Abhandlung. Eine Untersuchung Wöhlers ist ferner hier von Interesse. Wöhler[2]) untersuchte die Einwirkung von Ammoniak auf Diäthyltelluroniumdichlorid und erhielt eine Verbindung, die seiner Meinung nach eine Molekularverbindung von Diäthyltelluroniumoxyd mit Diäthyltelluroniumdichlorid ist. Seine Analysenresultate sind durchaus keine guten, was er auch erwähnt.

	Ber. für $(C_2H_5)_2TeO.(C_2H_5)_2TeCl_2$	Ber. für $(C_2H_5)_2Te<^{OH}_{Cl}$	Gef.
C	20,89	20,25	19,94
H	4,35	4,64	4,96
Te	55,87	53,79	56,22
Cl	15,43	14,97	15,49

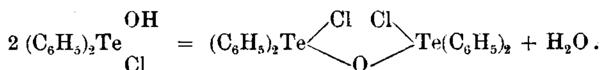
Während der Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen liefern, die für das basische Salz sprechen, stimmen die Ergebnisse der Tellur- und Chlorbestimmungen mit der Auffassung Wöhlers überein.

Bei meinen Untersuchungen fand ich nun, daß die Dichloride und die Dibromide der Diphenyltellur- und Diparatolyltellurverbindungen sich in siedendem Wasser lösen. Beim Erkalten scheiden sich die basischen Salze derselben aus. Die Dijodide werden von kochendem Wasser nicht gespalten. Die basischen Jodide kann man aber sehr leicht erhalten, indem man säurefreie Lösungen der basischen Chloride oder Bromide mit

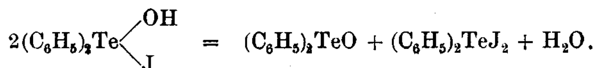
[1]) Rust, Inaug.-Diss. Rostock 1897.

[2]) Diese Annalen 84, 70 (1852).

Alkalijodid versetzt. Die basischen Chloride verlieren erst zwischen 145 und 150° 1 Mol. Wasser und gehen in die basischen Anhydride über. Für die Bromide ist es nötig, die Temperatur um weitere 20° zu steigern.



Allerdings beobachtete ich, daß das basische Di-p-tolyltelluroniumbromid nach wochenlangem Stehen im Exsiccator über Calciumchlorid teilweise in das Anhydrid überging. Die gleiche Beobachtung machte ich beim basischen Phenyl-p-tolyltelluroniumbromid. Das basische Jodid der Phenylverbindung geht erst bei 170 bis 175° langsam in das Anhydrid über. Bemerkenswert ist der Zerfall der basischen Jodide in das Oxyd und das Dijodid beim Erwärmen in einem Lösungsmittel.



Es ist ferner nicht gelungen, Salze herzustellen, die neben einem Halogenatom ein anderes Säureradikal enthalten. Das basische Bromid der Phenylverbindung z. B. gibt mit Eisessig das Dibromid und Diacetat. Versuche, das pikrinsaure Diphenyltelluroniumchlorid herzustellen, ergaben kein analysenreines Produkt. Ich habe auch versucht, die Hydroxylverbindungen darzustellen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Oxyde der bereits erwähnten Verbindungen aus Wasser sich in Form der Dihydroxylverbindungen ausscheiden, aber diese gehen schon beim Trocknen an der Luft in die Oxyde über. Die basischen Salze der Di-o-tolylverbindungen konnten nur in Form der basischen Anhydride erhalten werden. Das basische Jodid dieser Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt sehr leicht in das entsprechende Oxyd und Dijodid.

Bei mehrfachen Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform erhielt ich nach der Siedemethode von Beck-

mann Werte, die beim basischen Salz für die doppelte Form sprachen.

Die Anhydride gaben zufriedenstellende Resultate. Dagegen liefert die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol für die basischen Salze die richtigen Werte, während die Anhydride Werte liefern, die 50 Proz. des berechneten ausmachen.

Gestützt auf die Analysenresultate und die Analogie habe ich angenommen, daß es sich um basische Salze handelt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylsulfid erhält man ein salpetersaures basisches Dimethylsulfid, dem Hantsch und Hibbert[1]) eine analoge Konstitution zuschreiben, wie ich es bei den Tellurverbindungen annehme. Fromm[2]) hat basische Salze des Benzylsulfids dargestellt und erteilt ihnen eine Konstitution, die meiner Annahme entspricht. Allerdings stützt man sich nur auf die Analysenresultate. Trotz der widersprechenden Resultate, die die Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform ergaben, spreche ich die von mir dargestellten Salze als basische an, und nicht als Anhydride mit 1 Mol. Krystallswasser. Bei der Annahme eines Moleküls Krystallwasser müßte dasselbe sehr fest gebunden sein, denn selbst in siedendem Chloroform trennte es sich nicht vom Anhydrid.

Dagegen erhält man vom basischen Diphenyltelluroniumchlorid in Äthylalkohol Werte, die für die einfache Molekulargröße sprechen. Dies ist aber nicht maßgebend, da man mit Recht annehmen kann, daß der stark hygroskopische Alkohol das Molekül Wasser vom Anhydrid loslöst. Dagegen liefert das basische Diphenyltelluroniumchloridanhydrid Zahlen, die 50 Proz. der berechneten ausmachen. Es erfolgt hier eine Spaltung des Moleküls und dieselbe ist leicht erklärlich. Bei der Annahme

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1514 (1907).

[2]) Fromm hat seine Untersuchungen noch nicht veröffentlicht, jedoch dieselben in einem Vortrage auf der Versammlung deutscher Chemiker zu Freiburg mitgeteilt.

eines Anhydrids mit einem Krystallwasser müßte man Werte finden, die ein Drittel der berechneten betragen würden, da sich das Anhydrid mit 1 Mol. Krystallwasser in Wasser und Anhydrid spalten würde, und letzteres würde seinerseits in 2 Mol. zerfallen. Es handelt sich hier also um zwei ganz verschiedene Körper. An dieser Stelle verweise ich auf eine Abhandlung von Stilp[1]), der auf Veranlassung von Michaelis Triarylwismutverbindungen darstellte. Diese addieren Brom und gehen dabei in Dibromide über, welche mit verdünntem Alkohol in die basischen Salze übergehen. Auffallend sind die hohen Werte, die Stilp bei der Brombestimmung des m-Wismuttrixylyloxybromids als gefunden angibt. Die orthosubstituierte Verbindung enthält 12,87 Proz. Brom, das Anhydrid 13,11 Proz. Stilp fand 13,37 und 13,24 Proz. Brom. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um ein basisches Anhydrid handelt.

Die von mir dargestellten Tellurverbindungen unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden Schwefelverbindungen, die nur sehr unbeständige Dihalogenverbindungen liefern, falls solche überhaupt entstehen. Die Dihalogenverbindungen der organischen Schwefelverbindungen gehen mit Wasser sofort in die Oxyde über. Beim Diphenylsulfiddichlorid bzw. dem Dibromid wandern die Halogenatome in den Kern des Kohlenwasserstoffes, so daß halogensubstituierte Sulfide entstehen.

Krafft und Vorster[2]) geben an, daß das Diphenylselendibromid mit Wasser in das Oxyd übergeht. Krafft und Lyons[3]) haben gefunden, daß das Diphenylselendichlorid beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in ein kernsubstituiertes Chlordiphenylselenid übergeht. Dasselbe gilt für das entsprechende Bromid. Die Schwefel- und Selenverbindungen ähneln sich also in bezug auf die Einwirkung von Wasser und unterscheiden sich so von

---

[1]) Stilp, Inaug.-Diss. Rostock 1910.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2819 (1893).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1764 (1894).

den Tellurverbindungen. Die Tellurverbindungen aber unterscheiden sich, wie ich gefunden habe, auch dadurch von den entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen, daß das Dichlorid und das Dibromid der Phenylverbindung sich bei 280° nicht verändert. Die beiden Halogenatome bleiben am Telluratom gebunden.

Experimentelles.

Diphenyltelluroniumdichlorid,

$(C_6H_5)_2TeCl_2$.

Lyons und Bush erhielten diese Verbindung durch Einwirkung von Chlor auf eine ätherische Lösung von Diphenyltellurid. Denselben Körper erhielt ich durch Einwirkung von Salzsäure bei Luft- und Sauerstoffzutritt auf eine ätherische Lösung von Diphenyltellurid.

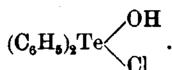
10 g Diphenyltellurid werden in 300 ccm Äther gelöst und mit 100 ccm konz. Salzsäure unterschichtet. In diese beiden Schichten leitet man Sauerstoff. Nach einigen Minuten scheiden sich prismatische Krystalle aus, und nach 3—4 Stunden ist die Reaktion beendet, die durch ultraviolette Strahlen begünstigt wird. Die Ausbeute beträgt $9^1/_2$ g an Dichlorid. Die Salzsäure enthält noch ungefähr 1 g, der Äther $^1/_2$—1 g desselben Körpers. Ausbeute mithin quantitativ. Das Dichlorid wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und scheidet sich aus diesem in 2—3 cm langen Prismen aus. Die Mutterlaugen müssen öfters eingeengt werden. In Methylalkohol und Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich, in Benzol und Ligroin dagegen nur wenig. Die reine Substanz schmilzt bei 160—161°, entsprechend den Angaben von Lyons und Bush.

0,1839 g gaben 0,2763 CO_2 und 0,0488 H_2O.
0,3682 g „ 0,2990 AgCl.
0,4202 g „ 0,1539 Te.

	Ber. für $C_{12}H_{10}TeCl_2$	Gef.
C	40,86	40,97
H	2,83	2,94
Te	36,18	36,55
Cl	20,11	20,07

5 g Diphenyltelluroniumdichlorid wurden in einer Kohlensäureatmosphäre 5—6 Stunden lang im Bombenofen auf 280° erhitzt, ohne sich bei dieser Temperatur zu verändern. Höher erhitzt zersetzt es sich hingegen.

Basisches Diphenyltelluroniumchlorid,



Kaltes Wasser wirkt auf Diphenyltelluroniumdichlorid langsam ein, dagegen löst siedendes Wasser dasselbe mit saurer Reaktion, und beim Erkalten scheidet sich das basische Salz aus. 5 g Dichlorid werden in fein gepulvertem Zustand mit 100 ccm Wasser gekocht und der Rückstand mit der nötigen Menge Wasser zur Lösung gebracht. Um eine feine Verteilung zu erzielen, kann man auch das Dichlorid in Alkohol lösen und diese Lösung langsam in kochendes Wasser eintragen. Nach dem Verarbeiten der Mutterlaugen und zweimaliger Krystallisation aus Wasser erhält man 4,2 g basisches Chlorid, das bei 233—234° schmilzt. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Chloroform schwer löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Toluol und Ligroin.

I. 0,1636 g gaben 0,2590 CO_2 und 0,0486 H_2O.
II. 0,1700 g „ 0,2698 CO_2 „ 0,0476 H_2O.
III. 0,1270 g „ 0,2040 CO_2 „ 0,0383 H_2O.
IV. 0,2038 g „ 0,3202 CO_2 „ 0,0608 H_2O.
I. 0,4328 g „ 0,1654 Te.
II. 0,4002 g „ 0,1534 Te.
I. 0,3858 g „ 0,1648 AgCl.
II. 0,3224 g „ 0,1388 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{11}TeOCl$	Gef. I	II	III	IV
C	43,12	43,18	43,28	43,03	42,84
H	3,30	3,29	3,11	3,33	3,31
Te	38,18	38,21	38,33	—	—
Cl	10,61	10,55	10,63	—	—

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Methode von Beckmann in Alkohol und Chloroform ausgeführt.

0,2492 g	in	12,33	Alkohol	gaben	0,075°	Siedep.-Erhöhung.
0,2981 g	„	12,63	„	„	0,078°	„
0,3907 g	„	19,86	Chloroform	„	0,100°	„
0,3388 g	„	22,36	„	„	0,080°	„
0,3810 g	„	20,50	„	„	0,097°	„
0,2760 g	„	23,27	„	„	0,070°	„
0,3898 g	„	22.92	„	„	0,085°	„

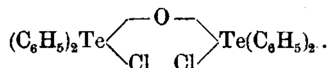
	Ber. für $C_{12}H_{11}TeOCl$				Gef.			
M	334	312	348	720	693	701	620	601

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Molekulargewichtsgrößen in Alkohol mit den berechneten gut überein, während die in Chloroform gefundenen Werte für die doppelte Molekulargröße sprechen.

Eine kalte, verdünnte wäßrige Lösung des basischen Salzes gibt mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, der chlorhaltig ist. Die Analyse gab zu geringe Werte für Chlor. Eine heiße wäßrige Lösung des basischen Salzes gibt ebenfalls einen gelben Niederschlag, der aber halogenfrei ist und nicht näher untersucht wurde.

Ammoniak gibt mit dem basischen Salz das Diphenyltelluroniumoxyd. Nach den Untersuchungen Wöhlers wirkt Ammoniak auf die entsprechende Diäthylverbindung nicht ein.

Basisches Diphenyltelluroniumchlorid-anhydrid,



Dasselbe entsteht, wenn man das basische Salz bei 145—150° trocknet, bei 100°, 125° und dreitägigem Stehen im Vakuum wurde keine Gewichtsabnahme konstatiert. Das Anhydrid unterscheidet sich von dem entsprechenden basischen Salz dadurch, daß es in Chloroform wesentlich schwerer löslich ist. Der Schmelzpunkt ist derselbe, wie für das basische Salz, so daß man annehmen kann, daß dieses bereits vor dem Schmelzen in das Anhydrid übergeht.

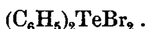
0,3454 g basisches Salz verloren bei 145—150° 0,0092 Wasser.
0,6830 g „ „ „ 145—150° 0,0180 „

	Ber. für $C_{12}H_{11}TeClO$	Gef.	
H_2O	2,69	2,66	2,63

0,1388 g Anhydrid gaben 0,2270 CO_2 und 0,0478 H_2O.
0,2226 g „ „ 0,3642 CO_2 „ 0,0602 H_2O.
0,1331 g „ „ 0,2164 CO_2 „ 0,0384 H_2O.
0,2460 g „ „ 0,0960 Te.
0,2442 g „ „ in 11,04 Alkohol 0,073° Siedepunktserhöhung.
0.2895 g „ „ in 11,45 Alkohol 0,075° Siedepunktserhöhung.

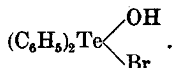
	Ber. für $C_{24}H_{20}Te_2Cl_2O$	Gef.		
C	44,31	44,60	44,62	44,34
H	3,07	3,82	3,00	3,20
Te	39,23	39,02	—	—
M	650	349	388	—

Diphenyltelluroniumdibromid,


$(C_6H_5)_2TeBr_2$.

Dieser Körper wurde bereits von Krafft und Lyons dargestellt. Ein Überschuß an Brom wirkt auf den Körper kaum ein. Auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diphenyltellurid erhält man das Dibromid analog dem Dichlorid. Zum Umkrystallisieren eignet sich Chloroform. Versuche, durch Erhitzen auf 280° ein bromsubstituiertes Tellurid darzustellen, verliefen negativ. Die beiden Bromatome bleiben am Telluratom gebunden.

Basisches Diphenyltelluroniumbromid,



Diese Substanz wird erhalten, indem man eine wäßrige Auflösung des basischen Chlorids mit Kalium- oder Natriumbromid versetzt, oder indem man das Dibromid in heißem Wasser löst. Falls die letzten Reste der Mutterlaugen ein mit Dibromid verunreinigtes Produkt liefern, genügt ein nochmaliges Lösen in siedendem Wasser, um reines basisches Salz zu erhalten. In Wasser ist das basische Bromid schwer löslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in Methylalkohol. Es schmilzt bei

264—265° ohne Zersetzung, ebenso dessen Anhydrid. Zur Analyse wurde es aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,6857 g gaben 0,1196 CO_2 und 0,0278 H_2O.
0,3508 g „ 0,1742 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{11}TeBrO$	Gef.
C	38,04	38,05
H	2,09	3,52
Br	21,13	21,12

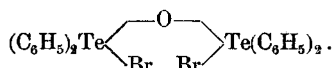
2 g des basischen Bromids wurden in einigen Kubikzentimetern Eisessig gelöst, aus dieser Lösung schied sich das Dibromid aus, welches allerdings bei 196° schmolz.

0,2271 g gaben 0,2762 CO_2 und 0,0502 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{10}TeBr_2$	Gef.
C	33,27	32,61
H	2,45	2,26

Nach dem Verdampfen des Eisessigs bleibt eine halbfeste Masse zurück, vielleicht das Diacetat. Durch Behandlung mit 5 prozentiger Natronlauge wurde dasselbe in das Oxyd übergeführt und durch den Schmelzpunkt als solches charakterisiert.

Basisches Diphenyltelluroniumbromid-anhydrid,



Das basische Bromid verändert sich bei 145° nicht, auch bei dreitägigem Stehen im Vakuum über Calciumchlorid konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden. Dagegen geht es bei 160—170° in das Anhydrid über. Dasselbe unterscheidet sich vom basischen Salz durch seine Schwerlöslichkeit in Methylalkohol.

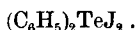
0,6566 g bas. Bromid verloren bei 160—170° 0,0162.

	Ber. für $2(C_6H_5)_2Te\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Br} = C_{24}H_{20}Te_2OBr_2 + H_2O$	Gef.
H_2O	2,37	2,46

0,1582 g Anhydrid gaben 0,2272 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,1480 g „ „ 0,2164 CO_2 „ 0,0382 H_2O.
0,3022 g „ „ 0,1544 AgBr.

	Ber. für $C_{24}H_{20}Te_2OBr_2$	Gef.	
C	38,97	39,16	39,26
H	2,70	2,87	2,86
Br	21,65	21,74	—

Diphenyltelluroniumdijodid,



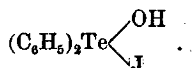
$(C_6H_5)_2TeJ_2$.

Dieser Körper wird erhalten, indem man zu einer ätherischen Lösung von Diphenyltellurid in Äther gelöstes Jod zusetzt. Es bildet sich sofort ein roter Niederschlag, der nach kurzem Stehen abgesaugt und durch Krystallisation aus Chloroform in kleinen bordeauxroten Krystallen erhalten wird, die sich unter dem Mikroskop als kleine Oktaeder erweisen. Der Strich ist rotbraun. Das Jodid ist in Benzol, Toluol, Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol sehr wenig löslich. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es bei 237—238° unter Zersetzung.

0,1632 g gaben 0,1641 CO_2 und 0,0334 H_2O.
0,2842 g „ 0,2492 AgJ.
0,2061 g „ 0,1686 AgJ.

	Ber. für $C_{12}H_{10}TeJ_2$	Gef.	
C	27,42	26,89	—
H	1,86	2,27	—
J	47,43	47,39	47,21

Basisches Diphenyltelluroniumjodid,



$(C_6H_5)_2Te\langle^{OH}_{J}$.

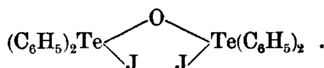
Das Dijodid ist in Wasser in der Hitze in Spuren löslich, welche sich beim Erkalten unverändert abscheiden. Das basische Jodid wird erhalten, indem man eine neutrale Lösung des basischen Bromids oder Chlorids mit Kalium- oder Natriumjodid versetzt. In einem zu großen Überschuß von Kaliumjodid ist die Substanz löslich. Der gelbe Niederschlag wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Derselbe muß am Wasserbade vorsichtig in Lösung gebracht werden, da sonst das

basische Jodid in das entsprechende Oxyd und Dijodid zerfällt. Aus Methylalkohol scheidet sich die Substanz in Form eines kanariengelben Pulvers aus, unter dem Mikroskop sieht man kleine Säulen. In Chloroform löst sich die Substanz verhältnismäßig leicht, dagegen kaum in Äthylalkohol oder Wasser. Schmelzp. 214—215° unter vorhergehendem Sintern von 199° an.

0,1417 g gaben 0,1362 CO_2 und 0,0247 H_2O.
0,2468 g „ 0,1350 AgJ.
0,1088 g in 22,77 Chloroform gaben 0,025° Siedep.-Erhöhung.

	Ber. für $C_{12}H_{11}TeOJ$	Gef.
C	33,96	33,95
H	2,58	2,50
J	29,84	29,53
M	425,5	700

Basisches Diphenyltelluroniumjodid-anhydrid,



Das Anhydrid wird erhalten, indem man das basische Jodid im Trockenschrank langsam auf 180° erwärmt. Es ist in Chloroform kaum mehr löslich und schmilzt bei 216—217° ohne vorhergehendes Sintern.

0,7192 g basisches Jodid verloren bei 180° 0,0148 g.

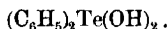
Ber. für $2(C_6H_5)_2Te\langle^{OH}_{J} = C_{24}H_{20}Te_2OJ_2 + H_2O$

	Ber.	Gef.
H_2O	2,19	2,05

0,2312 g Anhydrid gaben 0,1304 AgJ.

	Ber. für $C_{24}H_{20}Te_2OJ_2$	Gef.
J	30,48	30,53

Diphenyltelluroniumdihydroxyd,



Dasselbe wurde nach den Angaben von Krafft und Lyons dargestellt. Die Ausbeute ist jedoch nicht quantitativ, wie beide Forscher angeben. Die wäßrige Lösung enthält noch beträchtliche Mengen an Oxyd gelöst, die man mit Salzsäure fällen kann. Das Oxyd ist

in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich und scheidet sich aus demselben in Form des Hydroxyds aus, das beim Trocknen an der Luft allmählich in das Oxyd übergeht.

0,1548 g gaben nach zweitägigem Trocknen an der Luft 0,2691 CO_2 und 0,0466 H_2O.

Ber. für	$C_{12}H_{12}TeO_2$	$C_{12}H_{10}TeO$	Gef.
C	45,69	48,43	47,21
H	3,30	3,36	3,31

0,6300 g verloren bei 125° nach fünftägigem Trocknen an der Luft 0,0068 g.

Ber. für	$(C_6H_5)_2Te(OH)_2 - H_2O$	Gef.
H_2O	5,70	1,08

Die Analyse zeigt also, daß das Hydroxyd wenig beständig ist und daß es Wasser verliert. Zum Umkrystallisieren ist Wasser geeigneter als Xylol, wie in der Literatur angegeben ist. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 192—193° ohne Zersetzung, aus Xylol umkrystallisiert hingegen bei 187° unter Zersetzung. Beim Krystallisieren darf man die heiße Lösung nicht allzulange dem Einflusse der Luft aussetzen, da sich sonst ein über 250° schmelzender Körper, wahrscheinlich das Telluron, bildet. Das Oxyd entsteht in geringer Menge, wenn man eine ätherische Lösung des Diphenyltellurids der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt. Die Oxydation geht jedoch nur äußerst langsam vorwärts.

Di-p-tolyltelluroniumdichlorid,


$(p\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeCl_2$.

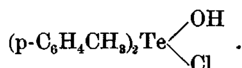
Diese Verbindung wird dargestellt, indem man in eine ätherische Lösung von Di-p-tolyltellurid Chlor einleitet oder durch Einwirkung von Salzsäure und Sauerstoff in der von mir bereits angegebenen Weise wie bei der Phenylverbindung. Aus absolutem Alkohol scheidet sich das Chlorid in Form kleiner Nadeln und lanzettförmiger Blättchen aus. Erstere gehören dem monoklinen, letztere dem triklinen System an. Das Dichlorid ist in Methyl-

alkohol schwer löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Ligroin. Schmelzp. 166—167° ohne Zersetzung.

0,1211 g gaben 0,1970 CO_2 und 0,0437 H_2O.
0,1410 g „ 0,2287 CO_2 „ 0,0516 H_2O.
0,1876 g „ 0,1412 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeCl_2$	Gef.	
C	44,16	44,36	44,23
H	3,68	4,00	4,06
Cl	18,63	18,60	—

Basisches Di-p-tolyltelluroniumchlorid,



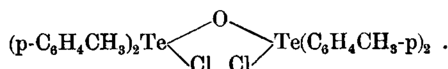
Für die Darstellung gilt dasselbe, wie bei der Phenylverbindung. Das basische Chlorid ist in Wasser und Äthylalkohol schwer löslich, leichter löslich in Methylalkohol und Chloroform. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich in Form kleiner Nadeln ausscheidet. Schmelzp. 261—263°.

0,1593 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0633 H_2O.
0,1445 g „ 0,2448 CO_2 „ 0,0552 H_2O.
0,3350 g in 23,42 Chloroform gaben 0,070° Siedep.-Erhöhung.
0,2364 g „ 23,02 „ „ 0,050° „

	Ber. für $C_{14}H_{15}TeOCl$	Gef.	
C	46,41	46,13	46,20
H	4,14	3,96	4,24
M	362	748	752

Die Molekulargewichtsbestimmung gab also wieder annähernd den doppelten Wert.

Basisches Di-p-tolyltelluroniumchlorid-anhydrid,



Dasselbe wird dargestellt, indem man das basische Chlorid bei 145—150° im Trockenschrank erwärmt. Es ist ebenfalls in Chloroform schwer löslich. Der Schmelzpunkt ist derselbe wie der des basischen Chlorids.

0,4532 g basisches Chlorid verloren 0,0112 g.
0,5240 g „ „ „ 0,0126 g.

	Ber. für $2\,C_{14}H_{15}TeOCl - H_2O$	Gef.	
H_2O	2,48	2,47	2,40

0,1332 g Anhydrid gaben 0,2314 CO_2 und 0,0486 H_2O.
0,4018 g „ „ in 23,75 Chloroform 0,090° Sdep.-Erh.
0,3506 g „ „ „ 20,77 „ 0,085° „
0,3970 g „ „ „ 22,17 „ 0,095° „

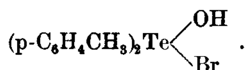
	Ber. für $C_{28}H_{28}Te_2OCl_2$	Gef.		
C	47,59	47,37	—	—
H	3,96	4,03	—	—
M	706	688	727	690

Di-p-tolyltelluroniumdibromid,


$(p\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeBr_2$.

Für die Darstellung gilt dasselbe wie bei der Phenylverbindung. Die Angaben Zeisers fand ich bestätigt. Das Dibromid ist in Methyl- und Äthylalkohol kaum löslich, dagegen löst es sich leicht in Chloroform, Benzol und Toluol. Zum Umkrystallisieren wird die Substanz in Chloroform gelöst, mit absolutem Alkohol versetzt und Chloroform des öfteren abdestilliert.

Basisches Di-p-tolyltelluroniumbromid,

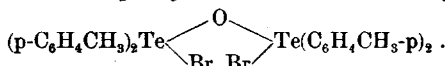

$(p\text{-}C_6H_4CH_3)_2Te\langle{}^{OH}_{Br}$.

Wird dargestellt wie die Phenylverbindung. Es ist in Wasser schwer löslich und wird daraus umkrystallisiert. Unter dem Mikroskop erscheint es in Form kleiner Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind. In Methyl- und Äthylalkohol ist es schwer löslich, leichter in Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 269—270°.

0,1084 g gaben 0,1644 CO_2 und 0,0352 H_2O.
0,3084 g „ 0,1418 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{15}TeOBr$	Gef.
C	41,32	41,44
H	3,69	3,61
Br	19,68	19,55

Basisches Di-p-tolyltelluroniumbromid-anhydrid,



Bei 145° geht das basische Bromid nur teilweise in das Anhydrid über, aber bei 160—170° trat der berechnete Gewichtsverlust ein. Auch bei sechswöchigem Stehen über Calciumchlorid geht das basische Bromid teilweise in das Anhydrid über.

0,1210 g gaben 0,1865 CO_2 und 0,0380 H_2O.
0,3836 g „ 0,1794 AgBr.

	Ber. für $C_{28}H_{28}Te_2OBr_2$	Gef.
C	42,26	41,96
H	3,52	3,48
Br	20,12	19,83

Di-p-tolyltelluroniumdijodid,

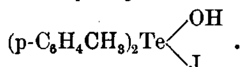


Dieser Körper wird dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung. Er ist in Methyl- und Äthylalkohol sehr wenig löslich, dagegen sehr leicht in Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Toluol. Aus diesem scheidet sich das Dijodid in schönen prismatischen Krystallen aus, die dem monoklinen System angehören und an die Formen des Gipses erinnern. Unter dem Mikroskop ist auch der Schwalbenschwanzzwilling zu beobachten. Die Farbe des Jodids ist tiefdunkelrot, der Strich ist rotbraun. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es bei 218—219°.

0,1498 g gaben 0,1658 CO_2 und 0,0375 H_2O.
0,2892 g „ 0,3216 CO_2 „ 0,0770 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeJ_2$	Gef.	
C	29,81	30,18	30,32
H	2,48	2,78	2,91

Basisches Di-p-tolyltelluroniumjodid,



Für die Darstellung gilt dasselbe wie für die Phenylverbindung. Zu beobachten ist, daß dieser Körper in

überschüssigem Kaliumjodid viel leichter löslich ist. Aus Methylalkohol scheidet sich das basische Jodid als kanariengelbes Pulver aus. Um die Substanz im Methylalkohol zu lösen, darf sie nur auf 50° erwärmt werden, da sie sonst in das Dijodid und Oxyd zerfällt. Dieser Zerfall wurde näher studiert und beide Stoffe durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert. Die Substanz fängt schon bei 190° an zu sintern und schmilzt bei 203—204° unter Zersetzung. Das Anhydrid wurde nicht dargestellt.

0,1878 g gaben 0,2554 CO_2 und 0,0585 H_2O.
0,3204 g „ 0,1662 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{15}TeOJ$	Gef.
C	37,04	37,08
H	3,30	4,46
J	28,00	28,02

Di-p-tolyltelluroniumoxyd,

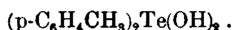

$(p\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeO$.

Diese Substanz wurde aus dem Dibromid und 5 prozentiger Natronlauge hergestellt. Die Ausbeute ist bedeutend besser wie bei der Phenylverbindung. Es ist nicht angezeigt, Kalilauge statt Natronlauge zu verwenden, da das Oxyd in derselben nicht unbeträchtlich löslich ist. Dasselbe gilt auch für die anderen Verbindungen. Das Oxyd ist in Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, sehr schwer löslich dagegen in Ligroin. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol und Toluol, aus letzterem scheidet sich das Oxyd in Form von Krusten von sehr undeutlicher Krystallform aus, Schmelzpunkt 166—167°. Auch dieses Oxyd scheint sich weiter zu oxydieren, wenn man es zu sehr der Einwirkung der Luft aussetzt. Dabei bildet sich ein Körper, der bei 205—206° schmolz.

0,1612 g gaben 0,3025 CO_2 und 0,0684 H_2O.
0,1442 g „ 0,2732 CO_2 „ 0,0583 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeO$	Gef.	
C	51,61	51,12	51,67
H	4,30	4,74	4,49

Di-p-tolyltelluroniumdihydroxyd,


$(p\text{-}C_6H_4CH_3)_2Te(OH)_2$.

In Wasser löst sich das Di-p-tolyltelluroniumoxyd mit alkalischer Reaktion und scheidet sich daraus in Form eines unbeständigen Hydrates aus, das, wie die Analysen ergeben, allmählich in das Oxyd übergeht.

0,4562 g Hydrat verloren bei 110° nach 2 tägigem Trocknen an der Luft 0,0092 g.

0,5680 g Hydrat verloren bei 110° nach 12 stündigem Trocknen an der Luft 0,0244 g.

	Ber. für $C_{14}H_{16}TeO_2 - H_2O$	Gef.	
H_2O	5,24	2,01	4,29

0,1160 g, nach 12 stündigem Trocknen an der Luft, gaben 0,2121 CO_2 und 0,0432 H_2O.

Ber. für	$C_{14}H_{16}TeO_2$	$C_{14}H_{14}TeO$	Gef.
C	48,90	51,61	49,86
H	4,65	4,30	4,13

Di-o-tolyltelluroniumdichlorid,

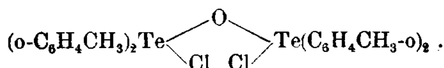

$(o\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeCl_2$.

Die Darstellung geschieht wie bei den anderen entsprechenden Verbindungen. Eine größere Konzentration der ätherischen Lösung ist angezeigt, denn bei der Einwirkung von Salzsäure und Sauerstoff auf Di-o-tolyltellurid in ätherischer Lösung bildet sich das Dichlorid durchaus nicht quantitativ, im Äther bleibt noch unverändertes Tellurid. Dieses Dichlorid ist in Toluol, Benzol und Xylol sehr leicht löslich, schwer löslich ist es in Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten absoluter Alkhohol. Aus demselben scheidet sich das Dichlorid in kleinen monoklinen Täfelchen aus. Schmelzp. 183°.

0,1696 g gaben 0,2771 CO_2 und 0,0617 H_2O.
0,2408 g „ 0,1808 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeCl_2$	Gef.
C	44,16	44,55
H	3,68	4,04
Cl	18,63	8,56

Di-o-tolyltelluroniumchlorid-anhydrid,



Das basische Salz wurde nur in Form des Anhydrids erhalten. Für die Darstellung gilt dasselbe wie für die anderen basischen Salze, nur scheidet sich die Orthotolylverbindung sofort in Form des Anhydrids aus. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer löslich, noch schwerer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Chloroform löst sie sich dagegen leicht. Sie wird entweder aus Wasser umkrystallisiert oder in Chloroform gelöst und dieses mit absolutem Alkohol versetzt. Beim langsamen Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Substanz in kleinen, dicken Prismen aus. Die gut gereinigte Substanz schmilzt bei 220—222°.

I.	0,1939 g	gaben	0,3402	CO_2	und	0,0726	H_2O.
II.	0,2006 g	„	0,3497	CO_2	„	0,0767	H_2O.
III.	0,1705 g	„	0,2988	CO_2	„	0,0628	H_2O.
IV.	0,1882 g	„	0,3275	CO_2	„	0,0694	H_2O.

	Ber. für		Gef.			
	$C_{28}H_{28}Te_2OCl_2$	$C_{14}H_{15}TeOCl$	I	II	III	IV
C	47,59	46,41	47,85	47,54	47,79	47,56
H	3,96	4,14	3,84	3,47	4,09	4,09

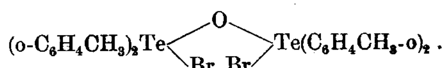
Bei Analyse I und II wurde eine Substanz verwendet, die aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert war, bei Analyse III und IV eine aus Wasser umkrystallisierte.

Di-o-tolyltelluroniumdibromid,



Die Darstellung geschieht wie bei den anderen Dibromiden. Dieses Dibromid ist in Chloroform spielend leicht löslich, sehr leicht löslich in Benzol und Toluol, kaum löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Substanz ist löslich in heißem Ligroin, dagegen kaum in kaltem, und wurde daraus umkrystallisiert. Die sonstigen Angaben Zeisers fand ich bestätigt.

Di-o-tolyltelluroniumbromid-anhydrid,



Das basische Salz der Orthotolylverbindung existiert nur in Form des Anhydrids. Dargestellt wird es wie die basischen Bromide der Phenyl- und Paratolylverbindungen. Die Substanz wird entweder aus Wasser umkrystallisiert, worin sie sehr schwer löslich ist, oder sie wird in Chloroform gelöst und mit absolutem Alkohol versetzt. Beim langsamen Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Substanz gut krystallisiert aus. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 224—225° unter Zersetzung.

I. 0,1843 g gaben 0,2843 CO_2 und 0,0623 H_2O.
II. 0,1919 g „ 0,2989 CO_2 „ 0,0650 H_2O.
III. 0,2868 g „ 0,1348 AgBr.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{28}H_{28}Te_2OBr_2$	$C_{14}H_{15}TeOBr$	I	II	III
C	42,26	41,32	42,07	42,47	—
H	3,52	3,69	3,75	3,70	—
Br	20,12	19,68	—	—	19,97

Für die Analyse I und III wurde aus Wasser umkrystallisierte Substanz benutzt. Zur Analyse II wurde aus Chloroform und absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Anhydrid kann auch dargestellt werden, indem man äquimolekulare Mengen des Oxyds und Dibromids in Toluol löst und die Lösungen zusammenbringt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Anhydrid aus. Der Schmelzpunkt war allerdings etwas zu niedrig, aber die Mischprobe gab dasselbe Resultat.

Di-o-tolyltelluroniumdijodid,



$(o\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeJ_2$.

Dieser Körper wird wie die anderen Dijodide dargestellt. Auch hier scheint die Reaktion langsamer zu verlaufen. Bei langsamer Krystallisation aus Chloroform, in welchem es leicht löslich ist, scheidet sich das

Dijodid in granatroten Säulen von rhomboedrischem Habitus aus, der Strich ist rotbraun. In Ligroin ist es schwer löslich und scheidet sich daraus in zinnoberroten Kryställchen aus. Schmelzp. 175—176°, bei 170° tritt deutliches Sintern ein.

0,1486 g gaben 0,1655 CO_2 und 0,0266 H_2O.
0,1451 g „ 0,1207 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeJ_2$	Gef.
C	29,81	30,37
H	2,48	2,63
J	45,07	44,93

Versuche, das basische Diorthotolyltelluroniumjodid darzustellen, führten zu keinem positiven Resultate. Beim Versetzen einer Lösung des basischen Chlorids mit Kalium- oder Natriumjodid bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der rasch rotbraun wird. Beim vorsichtigen Lösen in Methylalkohol zerfällt der Niederschlag in das Dijodid und Oxyd. Beide lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol gewinnen, das Jodid ist in Kaliumjodid sehr leicht löslich.

Di-o-tolyltelluroniumoxyd,



$(o\text{-}C_6H_4CH_3)_2TeO$.

Darstellung wie bei der Paratolylverbindung. Das Oxyd ist in Methyl- uud Äthylalkohol sehr leicht löslich. In Benzol und Toluol schwer. Letzteres eignet sich zum Umkrystallisieren. Aus Toluol scheidet sich die Substanz in Form kleiner Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop sich als kleine Säulen erweisen, die dem monoklinen System angehören. Die Substanz sintert bei 199° und schmilzt bei 205—206° unter Blasenbildung.

0,2040 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,0790 H_2O.
0,1624 g „ 0,3082 CO_2 „ 0,0649 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}TeO$	Gef.	
C	51,61	51,39	51,75
H	4,30	4,30	4,43
M	325,5	330	

Das Oxyd der Orthoverbindung löst sich in Wasser ebenfalls mit alkalischer Reaktion. Während alle Orthoverbindungen des Tellurs einen niedrigeren Schmelzpunkt haben wie die entsprechenden Paraverbindungen, ist dies bei den Oxyden nicht der Fall. Eine gleiche Beobachtung machte Zeiser[1]) bei den entsprechenden Oxyden des Selens.

Über die Carbomethoxyverbindungen der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen, VII.

Didepside der Oxynaphthoesäuren, Ferula- und o-Cumarsäure; Methylderivate der Orsellinsäure;

von *Emil Fischer* und *Kurt Hoesch*.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 29. Juni 1912.)

Um die allgemeine Brauchbarkeit der früher beschriebenen Synthesen zu zeigen, haben wir folgende neue Didepside hergestellt:

1. α-Oxynaphthoyl-p-oxybenzoesäure.
2. Di-β-oxynaphthoesäure.
3. Feruloyl-p-oxybenzoesäure.
4. Diferulasäure.
5. Di-o-cumarsäure.

In allen Fällen wurde die erste Komponente in die Carbomethoxyverbindung übergeführt und deren Chlorid mit der zweiten Komponente in Wechselwirkung ge-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1672/73 (1895).

bracht. Mit Ausnahme von Fall 2 wird diese Operation am besten in alkalischer Lösung ausgeführt. Dabei haben wir aber folgende für die Ausbeute sehr wichtige Modifikation der früheren Arbeitsweise angewandt. Das Chlorid wird nicht in Äther, sondern in Aceton gelöst und diese Flüssigkeit unter Schütteln der kalten alkalischen Lösung der anderen Komponente zugefügt. Derselbe Kunstgriff hat sich auch in zwei anderen schon früher beschriebenen Fällen, d. h. bei der Darstellung der Diprotocatechusäure und der Digallussäure bewährt.[1]) Für die Darstellung der Di-β-oxynaphthoesäure war auch diese modifizierte Methode nicht brauchbar. Vielmehr mußte hier die Kuppelung durch Dimethylanilin in Benzollösung bewerkstelligt werden.

In die Klasse der Didepside gehören manche Flechtenstoffe, die in großer Zahl durch die Arbeiten von Schunck, Stenhouse und Zopf, ganz besonders aber durch die umfangreichen, über einen Zeitraum von 50 Jahren ausgedehnten Untersuchungen von O. Hesse bekannt geworden sind. Am leichtesten zugänglich ist das eine Anhydrid der Orsellinsäure, die Lecanorsäure. Es lag deshalb nahe, die neue Methode für ihre Synthese aus der Orsellinsäure anzuwenden. Leider sind unsere Versuche aber bisher an einer ganz unerwarteten Schwierigkeit gescheitert. Die Orsellinsäure läßt sich zwar leicht in alkalischer Lösung carbomethoxylieren und man erhält, je nach den Bedingungen, eine Mono- oder eine Dicarbomethoxyverbindung. Aber der Versuch, letztere in ein krystallisierendes Säurechlorid zu verwandeln, blieb bisher erfolglos.

Der Besitz der Monocarbomethoxyorsellinsäure gab uns Veranlassung, die partielle Methylierung der Orsellinsäure selbst genauer zu studieren. J. Herzig hat bereits im Laufe seiner ausgedehnten Versuche über die

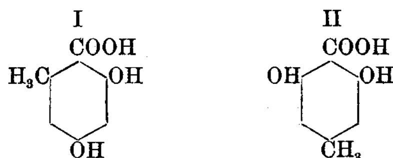
---

[1]) E. Fischer und K. Freudenberg, diese Annalen **384**, 238 und 242 (1911).

Methylierung der Phenolcarbonsäuren durch Diazomethan auch die Methylätherderivate der Orsellinsäure untersucht und in Gemeinschaft mit F. Wenzel[1]) eine Monomethylätherorsellinsäure beschrieben. Wir haben den Versuch wiederholt und gefunden, daß diese Säure aller Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit der von Stenhouse entdeckten und von O. Hesse ausführlicher studierten Everninsäure, die durch Spaltung der in verschiedenen Flechten vorkommenden Evern- und Ramalsäure entsteht.

Wir haben ferner durch Methylierung der Monocarbomethoxyorsellinsäure mit Diazomethan und nachträgliche Verseifung des so erhaltenen Esters eine neue Monomethylätherorsellinsäure gewonnen, die von der Everninsäure leicht zu unterscheiden ist.

Diese Beobachtungen sind wichtig für die Beurteilung der Konstitution der Orsellinsäure. Diese ist zweifellos eine Carbonsäure des Orcins und isomer mit der aus Orcin synthetisch erhaltenen Paraorsellinsäure. Geht man aus von der allgemein angenommenen symmetrischen Struktur des Orcins, so läßt die Theorie folgende beiden Monocarbonsäuren voraussehen:



Früher gab man der Orsellinsäure gewöhnlich die Formel II. In einigen neuen Lehrbüchern[2]) wird dagegen Formel I, allerdings unter Vorbehalt, bevorzugt, und zwar aus folgenden Gründen.

W. Ostwald[3]) fand das elektrische Leitvermögen

[1]) Monatsh. f. Chemie 24, 900 (1903).

[2]) Beilstein, Ergänzungsband II, 1032; ferner Meyer-Jacobson, Bd. II, 644 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 254 (1889).

23*

der Paraorsellinsäure auffallend groß (K = 4,1), und da die eine Carbonsäure des Resorcins mit der Stellung COOH:OH:OH = 1:2:6 ein ähnlich großes Leitvermögen (K = 5,0) zeigte, so schloß er, daß bei der Paraorsellinsäure die Stellung des Carboxyls zu den Hydroxylen dieselbe sei, woraus sich für die Säure Formel II ergibt. Ostwald gebraucht für die isomeren Carbonsäuren des Resorcins die Buchstaben α und β in anderem Sinne, als es heute üblich ist. Andererseits gibt er an, daß er seine Säure 1:2:6 nach dem Verfahren von Bistrzycki und v. Kostanecki[1]) bereitet habe, durch welches man aber die β-Resorcylsäure 1:2:4 vom Schmelzp. 213° erhält.

Da durch diesen Widerspruch in Ostwalds Angaben seine Schlüsse unsicher wurden, so haben wir Hrn. Dr. F. Weigert gebeten, für die heutige α-Resorcylsäure (1:3:5) und β-Resorcylsäure (1:2:4) an zwei von uns gereinigten Präparaten das Leitvermögen zu bestimmen. Seine Beobachtungen stimmen nun mit den Angaben von Ostwald über die symmetrische Dioxybenzoesäure (1:3:5) und die sogenannte α-Resorcylsäure (1:2:4) ziemlich gut überein.

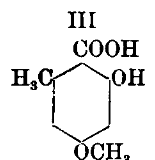
Es ist also fraglos, daß Ostwald die drei Resorcincarbonsäuren mit der noch heute gültigen Ortsbezeichnung angeführt hat.

Wir sind nun keineswegs der Meinung, daß eine einzige physikalische Eigenschaft, wie das Leitvermögen, in Strukturfragen allgemein eine ausschlaggebende Bedeutung haben könne. Aber in diesem speziellen Falle hat Ostwald doch das Richtige getroffen; denn die von uns bewiesene Existenz der beiden Monomethylätherderivate ist nur dann verständlich, wenn man für die Orsellinsäure die Formel I wählt.

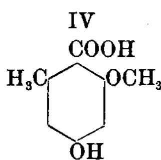
Wir geben ferner den beiden Methylätherorsellinsäuren die Formeln III und IV.

---

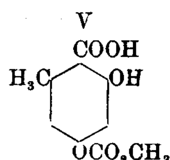
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1984 (1885).



α-Methyläther-
orsellinsäure
(Everninsäure)



β-Methyläther-
orsellinsäure



Monocarbo-
methoxy-
orsellinsäure

Für diese Ansicht sprechen folgende Gründe:

1. Nur die α-Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine starke rotviolette Färbung ähnlich der Salicylsäure.

2. Die Methylierung der Phenolcarbonsäuren durch Diazomethan erfolgt in der para-Stellung erheblich leichter als in der ortho-Stellung. Dementsprechend entsteht bei partieller Methylierung der Orsellinsäure die α-Verbindung.

3. Die Carbomethoxylierung der Phenolcarbonsäuren findet ebenfalls in der para-Stellung leichter statt als in der ortho-Stellung. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Monocarbomethoxyorsellinsäure obige Formel V hat, womit auch die intensive Färbung durch Eisenchlorid übereinstimmt. Durch ihre Methylierung und nachträgliche Verseifung kann dann nur die β-Methylätherorsellinsäure (Formel IV) entstehen.

Die Orsellinsäure entspricht demnach in der Stellung des Carboxyls zu den beiden Phenolgruppen der β-Resorcylsäure (COOH:OH:OH = 1:2:4). Ihr abweichendes Verhalten in einigen Reaktionen muß dem Einfluß der Methylgruppe zugeschrieben werden. Dahin gehört vielleicht auch unsere Beobachtung über das Verhalten der Dicarbomethoxyorsellinsäure zu Phosphorpentachlorid, wo zwar eine Reaktion stattfindet, aber die Isolierung des reinen Säurechlorids bisher nicht gelingen wollte.

Carbomethoxy-α-oxynaphthoesäure,


$CH_3O_2CO(1).C_{10}H_6.COOH(2)$.

Für die folgenden Versuche ist die käufliche Oxynaphthoesäure direkt zu gebrauchen.

25 g technische α-Oxynaphthoesäure werden in 80 ccm trocknem Benzol suspendiert und mit 32,2 g Dimethylanilin (2 Mol.) versetzt. Zu dem gut gekühlten Gemisch bringt man unter kräftigem Schütteln im Laufe einer halben Stunde 13,8 g (1,1 Mol.) chlorkohlensaures Methyl. Allmählich geht die Oxynaphthoesäure in Lösung und bei Beendigung der Reaktion ist eine klare braune Flüssigkeit entstanden. Sie wird mit überschüssiger verdünnter Salzsäure so lange durchgeschüttelt, bis sich aus der Benzolschicht eine hellbraun gefärbte Masse ausscheidet. Diese wird von der wäßrigen Schicht getrennt, abgepreßt, mehrfach mit kaltem Benzol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Paraffin vom Benzol befreit. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 10 Teilen heißem Chloroform gelöst, aus welchem beim Erkalten große glänzende Tafeln krystallisieren, die zur Analyse bei 56° und 15 mm Druck getrocknet wurden.

0,1534 g gaben 0,3558 CO_2 und 0,0580 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_5$ (246,08)	Gef.
C	63,39	63,26
H	4,10	4,23

Die Säure schmilzt gegen 127—128° (korr.) unter Zersetzung und zeigt auch bei längerem Erhitzen auf 100° starkes Blasenwerfen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, Essigester und Äther, sowie in Chloroform, löslich auch in heißem Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Kochen mit Wasser wird sie langsam in α-Oxynaphthoesäure zurückverwandelt, die sich durch die bekannte Blaufärbung mit Ferrichlorid nachweisen läßt.

Das zugehörige *Carbomethoxy-α-oxynaphthoylchlorid*, $CH_3O_2CO.C_{10}H_6.CO.Cl$, läßt sich leicht auf die bekannte Weise durch kurzes Erhitzen mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bereiten. Wird das gleichzeitig entstandene Phosphoroxychlorid unter

15 mm Druck verjagt, so erstarrt das Chlorid beim Erkalten krystallinisch und läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin bequem reinigen. Es bildet farblose, derbe, vielfach verwachsene Prismen, schmilzt bei 96° und ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin leicht löslich.

0,1994 g gaben 0,1070 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_9O_4Cl$ (264,53)	Gef.
Cl	13,40	13,28

Carbomethoxy-α-oxynaphthoyl-p-oxybenzoesäure,



$CH_3O_2CO(1).C_{10}H_6.CO(2).OC_6H_4.COOH$.

Zu der mit Eis gekühlten Lösung von 1,38 g wasserfreier p-Oxybenzoesäure in 20 ccm (2 Mol.) n-Natronlauge gibt man unter kräftigem Schütteln in mehreren Portionen eine Lösung von 2,64 g (1 Mol.) Carbomethoxy-α-oxynaphthoylchlorid in Aceton. Die Reaktion verläuft in wenigen Minuten und ist beendet, wenn die milchig getrübte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Beim Ansäuern fällt das Reaktionsprodukt als farblose, schon ziemlich reine Masse aus und die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie.

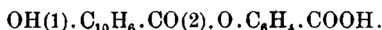
Zur Reinigung löst man in etwa 25 Tln. heißem Aceton und versetzt mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten fallen lanzettförmige Nädelchen aus. Schönere, glänzende Krystalle kann man durch Lösen in etwa 65 Teilen heißem Essigester und Versetzen mit Ligroin in der Wärme erzielen.

0,1636 g gaben, bei 100° und 15 mm getrocknet, 0,3932 CO_2 und 0,0595 H_2O

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_7$ (366,11)	Gef.
C	65,55	65,55
H	3,85	4,07

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 231—232° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Sie ist in organischen Solvenzien durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird sie von Aceton aufgenommen.

α-Oxynaphthoyl-p-oxybenzoesäure,



$OH(1).C_{10}H_6.CO(2).O.C_6H_4.COOH.$

Die Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppe aus der vorhergehenden Verbindung läßt sich mit verdünntem Ammoniak ausführen, aber der Prozeß verläuft nicht glatt, weil noch weitergehende Hydrolyse eintreten kann.

3,66 g Carbomethoxy-α-oxynaphthoyl-p-oxybenzoesäure werden, fein gepulvert, mit 20 ccm Aceton und 30 ccm (3 Mol.) n-Ammoniak unter Umrühren übergossen, wodurch sie alsbald in Lösung gehen. Läßt man diese Lösung 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich das Ammoniumsalz des Didepsids als weißer, körniger Niederschlag aus, während die darüber stehende Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt. Löst man den abgesaugten Niederschlag in verdünntem, warmem Aceton und übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so fällt das fast reine Depsid aus. Zur vollständigen Reinigung löst man es in viel Aceton und verdampft diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich das reine Produkt in kleinen, baumartig verwachsenen Nädelchen aus. Die Ausbeute betrug 40 Proz. der Theorie.

0,1431 g gaben, bei 100° und 15 mm getrocknet, 0,3682 CO_2 und 0,0503 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$ (308,10)	Gef.
C	70,11	70,17
H	3,93	3,93

Das Depsid schmilzt nach vorherigem Erweichen gegen 247° (korr.) unter Zersetzung. In organischen Solvenzien ist es durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird es von Aceton, Essigester und Alkohol aufgenommen. Seine alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid schwache Grünfärbung.

Vielleicht läßt sich dieses Didepsid direkter aus dem von Anschütz dargestellten Chlorid der α-Oxynaphtoesäure und p-Oxybenzoesäure gewinnen.

Carbomethoxy-β-oxynaphthoesäure,


$CH_3O_2CO(2).C_{10}H_6.COOH(3)$.

Es ist ratsam, möglichst reine β-Oxynaphthoesäure als Ausgangsmaterial zu verwenden. Die Carbomethoxylierung gelingt dann leicht nach der für die α-Carbomethoxysäure gegebenen Vorschrift. Das aus der Benzolschicht ausgeschiedene Rohprodukt wird sorgfältig mit kaltem Benzol gewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Paraffin vom Benzol befreit. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie. Zur Reinigung löst man in der 6—7fachen Menge heißem Essigäther und versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. Die Carbomethoxy-β-oxynaphthoesäure scheidet sich dann in glänzenden Nadeln oder Prismen ab. Sie ist im Gegensatz zu der gelben β-Oxynaphthoesäure völlig farblos.

0,1594 g gaben, bei 100° und 15 mm getrocknet, 0,3712 CO_2 und 0,0600 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_5$ (246,08)	Gef.
C	63,39	63,51
H	4,10	4,21

Die Säure schmilzt gegen 174—175° (korr.) unter Zersetzung und schwacher Gelbfärbung. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, sowie in warmem Äther und Chloroform, ziemlich schwer in heißem Benzol und nahezu unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das entsprechende *Carbomethoxy-β-oxynaphthoylchlorid* wird gerade so wie die isomere α-Verbindung erhalten. Aus heißem Ligroin umkrystallisiert, bildet es farblose Spieße, die bei 107° (korr.) schmelzen.

0,2031 g gaben 0,1075 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_9O_4Cl$ (264,52)	Gef.
Cl	13,40	13,09

Carbomethoxy-β-oxynaphthoyl-β-oxynaphthoesäure,


$CH_3O_2CO.C_{10}H_6.CO.O.C_{10}H_6.COOH$.

Die Kuppelung des vorhergehenden Chlorids mit der β-Oxynaphthoesäure wurde in Benzollösung bei Gegenwart von Dimethylanilin ausgeführt.

2,65 g β-Oxynaphthoesäure werden in 60 ccm Benzol und 20 ccm Dimethylanilin warm gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man dazu eine Lösung von 4 g Carbomethoxy-β-oxynaphthoylchlorid in etwa 20 ccm Benzol und läßt unter zeitweisem Umschütteln $^3/_4$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Wird nun die stark gelb gefärbte Flüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, so fällt das in Wasser unlösliche und in kaltem Benzol ziemlich schwer lösliche Kuppelungsprodukt aus. Es wird abgesogen, mit Benzol gewaschen, gepreßt und zur Reinigung in etwa 40 Teilen warmem Essigester gelöst. Auf Zusatz von Ligroin krystallisiert das Kuppelungsprodukt in langen, büschelig verwachsenen, farblosen Nadeln. Aus der ursprünglichen Benzollösung läßt sich durch Versetzen mit Petroläther noch eine weitere Menge erhalten. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt beträgt über 50 Proz. der Theorie.

0,1144 g gaben, bei 100° und 15 mm getrocknet, 0,2898 CO_2 und 0,0406 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_7$ (416,13)	Gef.
C	69,21	69,09
H	3,88	3,97

Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 215° (korr.) unter Zersetzung. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ihre alkoholische Lösung zeigt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

Di-β-oxynaphthoesäure (Di-2-oxy-3-naphthoesäure),


$HO.C_{10}H_6.CO.O.C_{10}H_6.COOH$.

2,08 g Carbomethoxy-β-oxynaphthoyl-β-oxynaphthoesäure werden durch Übergießen mit 30 ccm $^n/_2$-Ammoniak (3 Mol.) und 5 ccm Aceton in Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur 3 Stunden aufbewahrt.

Aus der trüb gewordenen Flüssigkeit fällt beim Ansäuern das Didepsid als gelber Niederschlag. Es

wird abgesogen und zur Reinigung in etwa 50 Tln. warmem Aceton gelöst. Versetzt man diese Lösung so lange mit Wasser von 60°, bis die Krystallisation beginnt, so scheidet sich das Depsid beim Erkalten in feinen, büschelförmig angeordneten, gelben Nadeln aus. Die Ausbeute ließ zu wünschen übrig, an ganz reinem Produkt wurden nur 30 Proz. der Theorie erhalten.

0,1671 g gaben, bei 100° und 15 mm über P_2O_5 getrocknet, 0,4514 CO_2 und 0,0608 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_5$ (358,11)	Gef.
C	73,72	73,67
H	3,94	4,07

Die Di-β-oxynaphthoesäure schmilzt nach vorheriger Sinterung gegen 245° (korr.) unter Braunfärbung und Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwerer in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und fast unlöslich in Petroläther. In Soda und Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, welche aber beim Kochen der alkalischen Lösung rasch in das Blaßgelb des β-oxynaphthoesauren Salzes übergeht. Auch durch längeres Kochen mit Wasser wird das Depsid in β-Oxynaphthoesäure verwandelt.

Während die β-Oxynaphthoesäure mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung gibt, zeigt das Didepsid mit demselben Reagens in alkoholischer Lösung nur schwache Grünfärbung.

Carbomethoxyferulasäure,


$CH_3O_2CO . C_6H_3 . (OCH_3) . CH : CHCOOH$.

10 g Ferulasäure werden in 103 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gelöst und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln allmählich mit 5,5 g chlorkohlensaurem Methyl (1,1 Mol.) versetzt. Wird nach dem Verschwinden des Chloridgeruches angesäuert, so fällt sofort ein voluminöser farbloser Niederschlag. Ausbeute fast quantitativ. Zur vollständigen Reinigung löst man ihn in 6—7 Teilen heißem Aceton, aus welchem beim Erkalten lange, farb-

lose Nadeln krystallisieren. Verdünntes Aceton, verdünnter Alkohol, sowie Essigester und Ligroin eignen sich ebenso zum Umkrystallisieren.

0,1553 g gaben, bei 100° und 15 mm über P_2O_5 getrocknet, 0,3248 CO_2 und 0,0688 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$ (252,10)	Gef.
C	57,12	57,04
H	4,80	4,96

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen gegen 186—187° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Äther, Ligroin und Petroläther leicht löslich. Im Gegensatz zur Ferulasäure ist sie in heißem Wasser sehr wenig löslich. Mit Ferrichlorid zeigt sie keine Farbreaktion.

Zur Darstellung des *Carbomethoxyferuloylchlorids* werden 7 g trockne Säure mit 7 g gepulvertem Phosphorpentachlorid und 10 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei entsteht eine gelb gefärbte Lösung, die schon beim Abkühlen Krystalle des Chlorids ausscheidet. Nachdem unter vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliert ist, löst man den krystallinischen Rückstand in ziemlich viel heißem, hoch siedendem Ligroin. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in langen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt mehr als 90 Proz. der Theorie.

0,1973 g gaben 0,1034 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_5Cl$ (270,55)	Gef.
Cl	13,11	12,96

Das Chlorid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 147° (korr.). Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sowie in warmem Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Carbomethoxyferuloyl-p-oxybenzoesäure,

$CH_3O_2.CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Verwendet man beim üblichen Kuppelungsverfahren eine ätherische Lösung des Carbomethoxyferuloylchlorids,

so ist die Ausbeute gering. Ausgezeichnete Resultate erhält man dagegen, wenn das Chlorid in Acetonlösung angewandt wird. Dementsprechend fügt man zu einer durch Eis gekühlten Lösung von 2,76 g p-Oxybenzoesäure in 40 ccm n-Natronlauge 5,4 g Carbomethoxyferuloylchlorid, das in 120 ccm trocknem Aceton gelöst ist, allmählich unter fortwährendem Umschütteln zu.

Die dabei auftretende Gelbfärbung verschwindet, sowie nach Verbrauch der letzten Chloridmenge die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Ist dieser Farbenumschlag eingetreten, so wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei ein flockig krystallinischer Niederschlag fällt. Die Ausbeute an diesem schon ziemlich reinen Produkt beträgt 90 Proz. der Theorie.

Zur völligen Reinigung löst man in 60—70 Tln. heißem Aceton und verdampft bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheiden sich mikroskopische, ungewöhnlich geformte Krystallaggregate aus, die für die Analyse bei 100° und 15 mm Druck über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurden.

0,2022 g gaben 0,4540 CO_2 und 0,0826 H_2O.

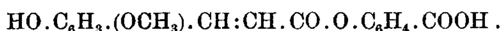
	Ber. für $C_{19}H_{16}O_8$ (372,12)	Gef.
C	61,27	61,24
H	4,33	4,57

Die Säure schmilzt unter Zersetzung gegen 246° (korr.). Sie ist in den meisten organischen Solvenzien schwer löslich. Am leichtesten wird sie von heißem Aceton und Essigester aufgenommen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die Kuppelung des Carbomethoxyferuloylchlorids mit der p-Oxybenzoesäure kann auch dadurch erreicht werden, daß man äquimolekulare Mengen, gelöst in wenig Acetylentetrachlorid, etwa 5 Stunden im Ölbad auf 110° erhitzt, wobei eine langsame Salzsäureentwicklung stattfindet. Gegen Ende der Operation scheidet sich das Kuppelungsprodukt zum großen Teile aus. Es wird nach dem Er-

kalten abgesaugt, mit kaltem Aceton gewaschen und aus heißem Aceton umgelöst. Die Ausbeute beträgt etwa 45 Proz. der Theorie, so daß das Verfahren gegenüber der zuerst gegebenen besseren Vorschrift praktisch keine Bedeutung hat. Wir glauben es aber doch hier erwähnen zu müssen, weil es vielleicht in anderen ähnlichen Fällen Vorteile bieten kann.

Feruloyl-p-oxybenzoesäure,



$HO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_4.COOH$.

Die Verseifung der Carbomethoxyverbindung mit Ammoniak wird erschwert durch die geringe Löslichkeit des Ammoniaksalzes in kaltem Wasser. Es ist deshalb zweckmäßig, noch Pyridin als Lösungsmittel zuzugeben. Dementsprechend werden 1,25 g Carbomethoxyferuloyl-p-oxybenzoesäure mit 10 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) und 2 ccm Pyridin (als Lösungsmittel) übergossen, wobei eine braungefärbte Lösung entsteht. Man läßt diese 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und versetzt dann mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, wobei ein dicker Niederschlag entsteht. Ausbeute über 90 Proz. der Theorie.

Zur Reinigung löst man in etwa 20 Tln. siedendem Aceton und versetzt mit 60° warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisiert das reine Depsid in perlmutterglänzenden, schön ausgebildeten Blättchen in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. der Theorie.

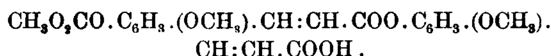
0,1626 g gaben (bei 100° und 15 mm getrocknet) 0,3873 CO_2 und 0,0669 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_6$ (314,11)	Gef.
C	64,95	64,96
H	4,49	4,61

Das Depsid schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 233° (korr.) zu einer klaren, schwach bräunlichen Flüssigkeit. Es ist in Aceton, Alkohol und Essigester leichter löslich als die Carbomethoxyverbindung, wird

aber wie diese von den übrigen organischen Solvenzien nur schwer aufgenommen. In Wasser ist es unlöslich. Seine alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid schwache Grünfärbung.

Carbomethoxydiferulasäure,



$CH_3O_2CO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COO.C_6H_3.(OCH_3).$
$CH:CH.COOH.$

Für ihre Darstellung hat sich nur folgendes Verfahren bewährt:

2,71 g Carbomethoxyferuloylchlorid werden in 60 ccm getrocknetem Aceton gelöst und in mehreren Portionen zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,94 g Ferulasäure (1 Mol.) in 20 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) unter fortwährendem Schütteln gegeben. Die dabei auftretende Gelbfärbung verschwindet, sobald alle Natronlauge verbraucht ist. Nach Eintritt dieses Farbenumschlages übersättigt man die milchig getrübte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure. Der entstehende, sehr feine Niederschlag wird abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung löst man ihn in heißem Aceton und versetzt mit Wasser von 60° bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisiert die Carbomethoxyferuloylferulasäure in lanzettförmigen oder viereckigen, farblosen Tafeln. Ausbeute etwa 75 Proz. der Theorie.

0,1622 g gaben (bei 100° und 15 mm getrocknet) 0,3663 CO_2 und 0,0713 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_9$ (428,16)	Gef.
C	61,66	61,59
H	4,71	4,92

Die Säure schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 230° (korr.) unter Zersetzung und schwacher Gelbfärbung. Sie ist in organischen Solvenzien durchweg schwer löslich. Am leichtesten wird sie von heißem Essigester und Aceton aufgenommen, von letzterem braucht sie etwa 60—65 Teile. Von Natriumcarbonat wird sie mit gelber Farbe gelöst.

Diferulasäure,


$HO.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.CO.O.C_6H_3.(OCH_3).CH:CH.COOH$.

2,14 g Carbomethoxyferuloylferulasäure werden in 15 ccm n-Ammoniak (3 Mol.) und 5 ccm Pyridin (als Lösungsmittel) gelöst und 4 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Ansäuern bildet sich ein dicker, schleimiger Niederschlag aus, dessen Filtration ziemlich zeitraubend ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man ihn heiß in einem Gemisch von 60 g Aceton und 5 g Wasser, kocht mit Tierkohle und versetzt mit 60° heißem Wasser, bis das Depsid in glänzenden Plättchen krystallisiert. Wenn nötig, wird diese Operation wiederholt. Aus 1,68 g Rohprodukt ließ sich so 1,1 g reines Depsid (60 Proz. der Theorie) gewinnen. Für die Analyse wurde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0,1597 g gaben 0,3794 CO_2 und 0,0703 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_7$ (370,14)	Gef.
C	64,84	64,80
H	4,90	4,93

Das Depsid schmilzt nach vorherigem Sintern bei 241—242° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Es ist in den gebräuchlichen Solvenzien schwer löslich; am leichtesten wird es von schwach verdünntem Aceton, heißem Alkohol und Essigester aufgenommen. Aus letzterem krystallisiert es auf Zusatz von Ligroin in schön ausgebildeten, glänzenden Plättchen. Von kochendem Wasser wird es nur in geringer Menge gelöst und fällt daraus mikrokrystallinisch wieder aus. Ein Zerfall in Ferulasäure läßt sich dabei nicht beobachten. Die Diferulasäure löst sich in Natriumcarbonat mit gelber Farbe, welche auch beim Erhitzen bleibt, während ihre Lösung in Alkali schon beim Stehen in der Kälte, schnell aber beim Erhitzen ihre intensive Gelbfärbung gegen das blasse Hellgelb der Lösung des ferulasauren Salzes vertauscht. Die alkoholische Lösung des Didepsids zeigt mit Ferrichlorid schwache Grünfärbung.

Carbomethoxy-di-o-cumarsäure,



$CH_3O_2CO.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

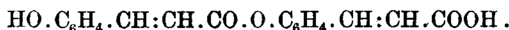
2,41 g o-Carbomethoxycumaroylchlorid[1]) werden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Schütteln in mehreren Portionen zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,64 g o-Cumarsäure (1 Mol.) in 20 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gegeben. Die Beendigung der Reaktion ist an dem deutlichen Farbenumschlag vom Hellgelben ins Farblose zu erkennen. Beim Ansäuern fällt das Kuppelungsprodukt als Öl, das bald zu Nadeln erstarrt. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird in Aceton gelöst und durch Wasser gefällt. Die farblosen glänzenden Nadeln wurden für die Analyse bei 100° und 15 mm getrocknet.

0,1578 g gaben 0,3777 CO_2 und 0,0628 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_7$ (368,12)	Gef.
C	65,19	65,28
H	4,38	4,45

Die Säure schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 170° (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester, Chloroform und Äther, sowie in warmem Benzol; dagegen fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ihre Lösung in Soda ist gelb gefärbt, während die der Carbomethoxy-o-cumarsäure farblos ist.

Di-o-cumarsäure,



$HO.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

2 g Carbomethoxyverbindung werden mit 33 ccm $^n/_2$-Ammoniak (3 Mol.) übergossen, wobei eine stark gelbe Lösung entsteht. Man läßt sie bei Zimmertemperatur 4 Stunden stehen und säuert dann an. Der zuerst zähe Niederschlag wird bald krystallinisch. Zur Reinigung löst man das schwach bräunlich gefärbte Produkt in 15 Tln. heißem Essigester und versetzt mit warmem Ligroin, bis sich ein bräunliches Öl abscheidet.

[1]) E. **Fischer**, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 227 (1909).

Dann wird mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das reine Depsid in glänzenden, weißen Plättchen. Infolge der erheblichen Verluste beim Reinigen betrug die Ausbeute an reinem Produkt nur 30 Proz. der Theorie.

0,1605 g gaben 0,4095 CO_2 und 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$ (310,11)	Gef.
C	69,65	69,58
H	4,55	4,71

Die Di-o-cumarsäure schmilzt beim raschen Erhitzen nach vorherigem Sintern gegen 188° (korr.) unter Blasenentwicklung und schwacher Gelbfärbung. Ihr Schmelzpunkt liegt also tiefer als der der o-Cumarsäure selbst. Auch ist sie in den gebräuchlichen organischen Solvenzien durchweg leichter löslich als diese. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester und in warmem Äther, sehr schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. In kochendem Wasser löst sie sich merklich und fällt daraus beim Erkalten in sternförmig verwachsenen Nadeln. Mit Eisenchlorid zeigt ihre alkoholische Lösung nur sehr schwache Grünfärbung.

Die gelbe Färbung ihrer Lösung in Soda bleibt auch beim Erhitzen bestehen, während ihre alkalische Lösung bald die gelbgrün fluorescierende Färbung des o-cumarsauren Salzes annimmt.

Monocarbomethoxyorsellinsäure,



$CH_3O_2CO(5).C_6H_2.(OH)(3).(CH_3)(1).COOH(2)$.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 10 g Orsellinsäure in 119 ccm n-Natronlauge (2 Mol.) gibt man 6,2 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in mehreren Portionen und schüttelt kräftig, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Scheidet sich hierbei in geringer Menge ein braunes Öl ab, so wird filtriert. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fällt die Carbomethoxyverbindung als gelblich gefärbter Niederschlag, der ab-

gesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 75 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wird wiederholt aus einer warmen Mischung von Wasser und Aceton unter Zugabe von wenig Tierkohle umkrystallisiert, wobei mikroskopische, vielfach spieß- oder plattenartig gebildete Krystalle entstehen.

0,1555 g gaben (bei 78° und 15 mm getrocknet) 0,3021 CO_2 und 0,0627 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$ (226,08)	Gef.
C	53,08	52,99
H	4,46	4,51

Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 153—154° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Ihre alkoholische Lösung zeigt ähnlich der Salicylsäure mit Eisenchlorid eine tief rotviolette Färbung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Benzol, äußerst schwer in Ligroin.

Monocarbomethoxyorsellinsäuremethylester,
$CH_3O_2CO . C_6H_2 . (OH)(CH_3) . COOCH_3$.

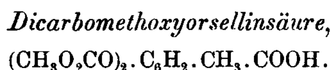
Er entsteht sehr leicht durch partielle Carbomethoxylierung des längst bekannten Orsellinsäuremethylesters. Man löst letzteren in der für 1 Mol. berechneten Menge n-Natronlauge, kühlt auf 0°, fügt 1,1 Mol. chlorkohlensaures Methyl zu und schüttelt kräftig. Dabei entsteht sehr rasch ein Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus warmem, verdünntem Aceton umkrystallisiert wird.

0,1525 g gaben (im Vakuum über P_2O_5 getrocknet) 0,3060 CO_2 und 0,0660 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ (240,10)	Gef.
C	54,98	54,72
H	5,04	4,84

Der Ester schmilzt bei 80—81° (korr.) nach vorhergehendem Erweichen. Er krystallisiert in langen, farblosen Nadeln. In den üblichen organischen Solvenzien, sogar in warmem Ligroin ist er leicht löslich. Auch von heißem Wasser wird er in nicht unbeträchtlicher

Menge aufgenommen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Rotviolettfärbung. Wir glauben deshalb, daß er das Derivat der zuvor beschriebenen Carbomethoxyorsellinsäure ist, bemerken aber, daß der direkte experimentelle Beweis dafür noch fehlt.



Dicarbomethoxyorsellinsäure,

$(CH_3O_2CO)_2.C_6H_2.CH_3.COOH$.

Wir haben sie zuerst aus der vorerwähnten Monocarbomethoxyverbindung durch Behandeln mit chlorkohlensaurem Methyl und Dimethylanilin genau in derselben Weise dargestellt, wie die Dicarbomethoxyverbindung der Gentisinsäure.[1]) Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 75 Proz. der Theorie. Zur Reinigung wurde in der etwa 7 fachen Menge heißem Essigester gelöst und mit warmem Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln ab, die vielfach zu Büscheln verwachsen waren und deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr zeigte.

0,1505 g gaben, bei 78° und 15 mm über P_2O_5 getrocknet, 0,2786 CO_2 und 0,0576 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_8$ (284,10)	Gef.
C	50,69	50,49
H	4,26	4,28

Die Säure schmilzt nicht ganz konstant gegen 133° (korr.) unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in Benzol und äußerst schwer in Ligroin.

Die Säure entsteht auch aus der Monocarbomethoxyorsellinsäure sowie aus der Orsellinsäure selbst durch Carbomethoxylierung in wäßrig-alkalischer Lösung, und dieses Verfahren ist für die Darstellung sogar bequemer.

Man löst also Orsellinsäure in der für 2 Mol. berechneten Menge n-Natronlauge, kühlt auf 0° und fügt allmählich unter starkem Schütteln 1,1 Mol. chlorkohlensaures Methyl zu. Wenn der Geruch des Chlorids ver-

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 223 (1909).

schwunden ist, versetzt man abermals mit 1 Mol. n-Natronlauge und fügt wieder unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung 1,1 Mol. chlorkohlensaures Methyl hinzu. Schließlich wird das ausgeschiedene braune Öl entfernt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Essigester unter Zusatz von Ligroin wie oben umkrystallisiert. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt betrug etwa 45 Proz. der Theorie, dürfte aber bei Anwendung von ganz reiner Orsellinsäure noch größer werden.

Alle Versuche, aus der Säure das entsprechende Chlorid rein darzustellen, haben bisher nicht zum Ziel geführt. Phosphorpentachlorid, mit oder ohne Zusatz von Phosphoroxychlorid, wirkt zwar auf die Säure, besonders bei gelindem Erwärmen, lebhaft ein, indem Salzsäure entweicht. Es ist aber nicht gelungen, aus dem öligen Reaktionsprodukt ein von Phosphorverbindungen freies Säurechlorid zu isolieren.

Methylierung der Orsellinsäure mit Diazomethan.

Wie schon erwähnt, haben J. Herzig und F. Wenzel diese Reaktion nach Versuchen von P. Kurzweil beschrieben. Isoliert wurden die Methylester der Orsellinsäure, der Mono- und der Dimethylätherorsellinsäure sowie die beiden Methyläthersäuren selber. Wir haben uns nur mit der Monomethylätherorsellinsäure und ihren Estern beschäftigt. Zunächst haben wir den Versuch von Herzig und Wenzel wiederholt, den Orsellinsäuremethylester in die Monomethylätherverbindung zu verwandeln, und können ihre Beobachtungen durchaus bestätigen. Nur den Schmelzpunkt fanden wir nach wiederholtem Umkrystallisieren einige Grade höher, und zwar bei 68° (korr.).

Zur Verseifung des Esters haben jene Autoren mit 4 Mol. alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erhitzt. Nach unseren Erfahrungen ist es besser, bei niedrigerer Temperatur mit konz. Schwefelsäure zu verseifen. Zu dem Zweck löst man den Ester in etwa der

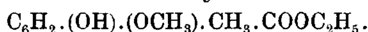
3fachen Menge konz. Schwefelsäure und läßt 5 Stunden bei 25° oder 1 Stunde bei 45° stehen. Dann wird die hellbraune Lösung auf Eis gegossen und der farblose Niederschlag ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers löst man in Essigester, versetzt in der Wärme bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin, erhitzt kurze Zeit mit wenig Tierkohle und erhält aus der heiß filtrierten Lösung durch Abkühlen ganz farblose, glänzende, lange Nadeln in einer Ausbeute von etwa 45 Proz. der Theorie. Noch etwas schöner wird das Präparat, wenn man die ätherische Lösung mit Ligroin versetzt und verdunsten läßt.

0,1313 g gaben, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, 0,2845 CO_2 und 0,0641 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_4$ (182,08)	Gef.
C	59,31	59,10
H	5,54	5,46

Die Säure schmilzt bei raschem Erhitzen (etwa $^1/_2$° pro Sekunde) gegen 170° unter starker Gasentwicklung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther, dann sukzessiv schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Aus heißem Wasser krystallisiert sie beim Erkalten in feinen Nädelchen. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine sehr starke Rotviolettfärbung.

Äthylester der α-Methylätherorsellinsäure,


$C_6H_2.(OH).(OCH_3).CH_3.COOC_2H_5$.

Als Ausgangsmaterial diente Orsellinsäureäthylester, der in der üblichen Weise aus Lecanorsäure durch Kochen mit Äthylalkohol hergestellt war. 2,5 g des Esters wurden mit einer eiskalten ätherischen Lösung von Diazomethan, das aus 3,5 ccm Nitrosomethylurethan bereitet war, übergossen, wobei alsbald Lösung und Stickstoffentwicklung eintrat. Als diese nach $1^1/_2$—2 Stunden bei Zimmertemperatur sehr schwach geworden war, wurde von einem ganz geringen Niederschlag abfiltriert und die Lösung unter niedrigem Druck zur Trockne verdunstet. Den krystallinischen Rückstand lösten wir

in Alkohol, versetzten in der Wärme mit heißem Wasser, entfernten das zunächst ausfallende Öl durch Filtration und erhielten beim Erkalten den neuen Ester in farblosen, kleinen Prismen. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug etwa 60 Proz. der Theorie.

0,1573 g gaben, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, 0,3621 CO_2 und 0,0959 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_4$ (210,11)	Gef.
C	62,82	62,78
H	6,72	6,82

Der Ester fing im Capillarrohr bei 72° an zu schmelzen und war bis 75° völlig in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und verhältnismäßig reichlich sogar in warmem Petroläther. Er gibt ebenso wie der entsprechende Methylester in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine starke Rotviolettfärbung.

Vergleich der α-Methylätherorsellinsäure mit der Everninsäure.

Wir verdanken der Güte des Herrn O. Hesse eine Probe reiner Everninsäure, die aus Evernsäure dargestellt ist. Dieses Präparat haben wir, soweit seine kleine Menge es gestattete, mit der von uns dargestellten α-Methylätherorsellinsäure verglichen und keinen Unterschied bemerken können. Das makroskopische und mikroskopische Aussehen der Krystalle war gleich. In der Färbung durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung war keine Verschiedenheit wahrnehmbar. Auch im Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt zeigte sich völlige Übereinstimmung. Im Capillarrohr gleichzeitig erhitzt in einem Schwefelsäurebad mit einer Temperatursteigerung von ungefähr $^1/_2$ Grad in der Sekunde schmolzen beide Präparate übereinstimmend gegen 170° unter lebhafter Gasentwicklung. O. Hesse hat für den Schmelzpunkt der Everninsäure 158° beobachtet; aber wir glauben, daß er viel langsamer erhitzte, und daß die allmählich eintretende Zersetzung der Säure den Schmelzpunkt der

übrigen Masse erniedrigt hat. Herzig und Wenzel gaben den Schmelzpunkt der α-Monomethylätherorsellinsäure noch niedriger, bei 145—146° an. Wir vermuten, daß das von ihnen beschriebene Präparat, welches sie wahrscheinlich nur in geringer Menge besessen haben, nicht genügend gereinigt war.

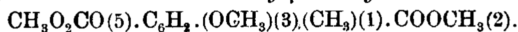
Zu obigen Beobachtungen kommt nun noch die ziemlich gute Übereinstimmung bei den Äthylestern. Für das Derivat der Everninsäure gibt Hesse den Schmelzpunkt bei 72° an, während wir für das Produkt aus Orsellinsäure 72—75° fanden. Die nachfolgende Tabelle enthält diese Beobachtungen in übersichtlicher Form:

	Everninsäure	α-Methyläther-orsellinsäure
Schmelzpunkt	gegen 170° (158° Hesse)	170°
$FeCl_3$ in alkohol. Lösung	rotviolett	rotviolett
Krystallform	glänzende Nadeln	glänzende Nadeln
Äthylester { Schmelzp. $FeCl_3$	72° (Hesse) purpurrotviolett	72—75° purpurrotviolett

Wir halten es demnach für sehr wahrscheinlich, daß Everninsäure und α-Monomethylätherorsellinsäure identisch sind.

Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht erblicken wir in der völligen Verschiedenheit der zweiten Monomethylätherorsellinsäure.

Methylester der Carbomethoxy-β-methylätherorsellinsäure,



$CH_3O_2CO(5).C_6H_2.(OCH_3)(3).(CH_3)(1).COOCH_3(2)$.

Man übergießt 5 g der zuvor beschriebenen, sorgfältig gereinigten Monocarbomethoxyorsellinsäure mit einer eiskalten ätherischen Lösung von Diazomethan, das aus 15 ccm Nitrosomethylurethan gewonnen ist. Unter lebhafter Reaktion erfolgt baldige Lösung. Man läßt bei Zimmertemperatur 24 Stunden unter Ausschluß der atmo-

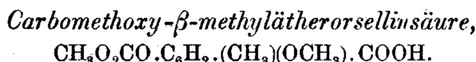
sphärischen Feuchtigkeit stehen. Die Stickstoffentwicklung ist dann äußerst schwach geworden. Die noch schwach gelbe Lösung wird von einem geringen amorphen Niederschlag abfiltriert und unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Den meist öligen Rückstand verreibt man mit Petroläther, wobei er bald erstarrt. Er wird abfiltriert, stark abgepreßt und aus ziemlich viel heißem Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute etwa 4,5 g oder 80 Proz. der Theorie. Für die Analyse waren die mit Petroläther gewaschenen Krystalle im Vakuumexsiccator über Paraffin und Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1815 g gaben 0,3779 CO_2 und 0,0905 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$ (254,11)	Gef.
C	56,67	56,78
H	5,55	5,58

Der Ester schmilzt bei 86° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, leicht löslich. Aus warmem Ligroin krystallisiert er in glänzenden, mikroskopisch schön ausgebildeten Säulen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

Der Ester läßt sich durch konz. Schwefelsäure verseifen, ohne daß die Carbomethoxygruppe angegriffen wird, wie es für ähnliche Fälle schon früher beschrieben wurde.[1]) Dabei entsteht die


Carbomethoxy-β-methylätherorsellinsäure,

$CH_3O_2CO.C_6H_2.(CH_3)(OCH_3).COOH$.

Man löst den Ester in der 4—5 fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure, läßt 5 Stunden bei 25° stehen und gießt die hell braunrote Flüssigkeit auf Eis. Der hierbei entstehende fast farblose Niederschlag, der in einer Lösung von Kaliumbicarbonat völlig löslich sein muß, wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in warmem Essigester gelöst. Fügt man in der Wärme Ligroin bis zur Trübung zu, so scheidet sich die Säure

[1]) E. Fischer und O. Pfeffer, diese Annalen 389, 201 (1912).

beim Erkalten in sehr feinen Nädelchen aus, die für die Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 67 Proz. der Theorie.

0,1524 g gaben 0,3071 CO_2 und 0,0712 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ (240,10)	Gef.
C	54,98	54,96
H	5,04	5,23

Die Säure schmilzt bei 145° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

β-Methylätherorsellinsäure.

2 g der vorher beschriebenen Carbomethoxyverbindung werden in 33 ccm n-Natronlauge (4 Mol.) gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Ansäuern scheidet sich die β-Methylorsellinsäure als fast farbloser Niederschlag ab. Durch Auflösen in warmem Essigester, Zusatz von Ligroin und Abkühlung wird sie in farblosen, glänzenden Prismen erhalten. Ausbeute 88 Proz. der Theorie.

0,1501 g gaben (vakuumtrocken) 0,3269 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_4$ (182,08)	Gef.
C	59,31	59,40
H	5,54	5,41

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Säure gegen 175° unter starker Gasentwicklung. Sie löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerer als die α-Verbindung. Von dieser unterscheidet sie sich ferner dadurch, daß ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid nicht die charakteristische Rotviolettfärbung, sondern nur eine gelbrote Färbung ähnlich der p-Oxybenzoesäure gibt.

(Geschlossen den 9. August 1912.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.